

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2000-24591(P2000-24591A)	Japan Unexamined Patent Publication 2000- 24591 (P2000-24591A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成12年1月25日(2000. 1. 25)	2000 January 25* (2000.1.25)

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成12年1月25日(2000. 1. 25)	2000 January 25* (2000.1.25)

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
紫外線及び／又は赤外線遮蔽性塗料組成物、 及びフィルム	<b>ULTRAVIOLET LIGHT AND/OR INFRARED LIGHT COVER PAINT COMPOSITION , AND FILM</b>
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
B05D 7/24 302	B05D 7/24 302
B32B 7/02 103	B32B 7/02 103
27/30	27/30
C08J 7/04	C08J 7/04
C08K 3/00	C08K 3/00
3/22	3/22
C09D 5/32	C09D 5/32
133/14	133/14
【FI】	【FI】
B05D 7/24 302 P	B05D 7/24 302 P
B32B 7/02 103	B32B 7/02 103
27/30 A	27/30 A
C08J 7/04 Z	C08J 7/04 Z
C08K 3/00	C08K 3/00
3/22	3/22
C09D 5/32	C09D 5/32
133/14	133/14

JP2000024591A

2000-1-25

【請求項の数】	[Number of Claims]
7	7
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
16	16

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平11-117275	Japan Patent Application Hei 11- 117275
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成11年4月23日(1999. 4. 23)	1999 April 23* (1999.4.23)

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】	(31) [Priority Application Number]
特願平10-131329	Japan Patent Application Hei 10- 131329
(32)【優先日】	(32) [Priority Date]
平成10年4月25日(1998. 4. 25)	1998 April 25* (1998.4.25)
(33)【優先権主張国】	(33) [Priority Country]
日本(JP)	Japan (JP)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】	[Identification Number]
000003067	000003067
【氏名又は名称】	[Name]
ティーディーケイ株式会社	TDK CORPORATION (DB 69-055-1346)
【住所又は居所】	[Address]
東京都中央区日本橋1丁目13番1号	Tokyo Chuo-ku Nihonbashi 1-13-1

**Inventors**

(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
玉井 公則	Tamai Kiminori
【住所又は居所】	[Address]
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー	Tokyo Chuo-ku Nihonbashi 1- 13*1* TDK Corporation (DB

ティーケイ株式会社内

69-055-1346) \*

**Agents**

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100100561

100100561

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

岡田 正広

Okada Masahiro

**Abstract**

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

分散剤を用いることなく、ZnO、ITO、ATO 等の無機系粒子が均一に分散された紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物、及び透明性、耐久性に優れる遮蔽フィルムを提供する。

shield film which is superior in ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition , and transparency , durability where ZnO , ITO , ATOr other inorganic type particle is dispersed to uniform without using dispersant , is offered.

【解決手段】

[Means to Solve the Problems]

平均粒子径  $0.1 \mu m$  以下の ZnO、ATO、ITO 等の粒子が、ジアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレートモノマー(a)1.8~12 重量%と、前記モノマー(a)以外の(メタ)アクリレート系モノマー(b)48.2~98.2 重量%と、必要に応じて、前記(メタ)アクリレート系モノマー(a)及び(b)と共に重合可能なビニル系モノマー(c)0~50 重量%とが共重合されたアクリル系樹脂に均一に分散されている。

ZnO , ATO, ITO or other particle of average particle diameter  $0.1 \mu m$  or less , dialkyl amino group-containing (meth ) acrylate monomer (a ) (meth ) acrylate monomer other than 1.8 - 12 weight % and aforementioned monomer (a ) (b ) 48.2 -98.2 wt% and according to need , aforementioned (meth ) acrylate monomer (a ) and (b ) with the copolymerizable vinyl monomer (c ) is dispersed to uniform to acrylic resin where 0 - 50 weight % are copolymerized.

**Claims**

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

平均粒子径  $0.1 \mu m$  以下の無機系紫外線吸収性粒子及び/又は平均粒子径  $0.1 \mu m$  以下の無機系赤外線吸収性粒子が、バインダ樹脂に分散された紫外線及び/又は赤外線遮蔽性組成物であって、バインダ樹脂のうちの少なくとも 30 重量%は、

inorganic type infrared absorption characteristic particle of inorganic type ultraviolet light-absorbing particle and/or average particle diameter  $0.1 \mu m$  or less of average particle diameter  $0.1 \mu m$  or less , with ultraviolet light and/or infrared light cover composition which is dispersed to binder resin , at least as for 30 weight % among binder resin ,

ジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリレートモノマー(a)1.8~12 重量%と、

(meth ) acrylate monomer which possesses dialkyl amino group (a ) 1.8 - 12 weight % and,

前記モノマー(a)以外の(メタ)アクリレート系モノマー(b)48.2~98.2 重量%と、

(meth ) acrylate monomer other than aforementioned monomer (a ) (b ) 48.2 - 98.2 wt% and,

必要に応じて、前記(メタ)アクリレート系モノマー(a)及び(b)と共に重合可能なビニル系モノマー(c)0~50 重量%とが共重合されたアクリル系樹脂により構成されていることを特徴とする、紫外

It designates that configuration it is done as feature according to need , aforementioned (meth ) acrylate monomer (a ) and (b ) with copolymerizable vinyl monomer (c ) with acrylic resin where 0 - 50 weight % are copolymerized, ultraviolet

線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物。

**【請求項 2】**

前記アクリル系樹脂は、ガラス転移温度 Tg が 40 deg C 以下であり、かつ重量平均分子量 Mw が 70000 以上である、請求項 1 に記載の塗料組成物。

**【請求項 3】**

バンダ樹脂のうちの少なくとも 50 重量%が、前記アクリル系樹脂により構成されている、請求項 1 又は 2 に記載の塗料組成物。

**【請求項 4】**

無機系紫外線吸収性粒子が酸化亜鉛粒子である、請求項 1~3 項のうちのいずれか 1 項に記載の塗料組成物。

**【請求項 5】**

無機系赤外線吸収性粒子がアンチモンドープ酸化錫粒子及び/又は錫ドープ酸化インジウム粒子である、請求項 1~4 項のうちのいずれか 1 項に記載の塗料組成物。

**【請求項 6】**

透明基材上に、請求項 1~5 項のうちのいずれか 1 項に記載の紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物の塗膜からなる紫外線及び/又は赤外線遮蔽層が設けられていることを特徴とする、紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルム。

**【請求項 7】**

紫外線及び/又は赤外線遮蔽層上に、さらに粘着剤層を有する、請求項 6 に記載の紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルム。

**Specification**

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物、及び透明基材上にこの組成物の塗膜が設けられた紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムに関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

窓などから入射する太陽光には、可視光以外に紫外線や赤外線が含まれている。

light and/or infrared light cover paint composition .

**[Claim 2]**

As for aforementioned acrylic resin , glass transition temperature Tg 40 deg C or less, at the same time weight average molecular weight Mw is 70000 or more, paint composition . which is stated in the Claim 1

**[Claim 3]**

paint composition . where among binder resin at least 50 weight %, configuration are done by aforementioned acrylic resin , state in Claim 1 or 2

**[Claim 4]**

inorganic type ultraviolet light-absorbing particle is zinc oxide particle , paint composition . which is stated in any one claim among Claim 1 ~Claim 3

**[Claim 5]**

inorganic type infrared absorption characteristic particle is antimony dope tin oxide particle and/or tin dope indium oxide particle , paint composition . which is stated in any one claim among Claim 1 ~Claim 4

**[Claim 6]**

On transparent substrate , it designates that ultraviolet light and/or infrared light shielding layer which consists of coating of ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition which is stated in any one claim among Claim 1 ~Claim 5 is provided as a feature, ultraviolet light and/or infrared light shield film .

**[Claim 7]**

ultraviolet light and/or infrared light shield film . which on ultraviolet light and/or infrared light shielding layer , furthermore possesses tackifier layer , states in Claim 6

**[Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technological Field of Invention]**

As for this invention, it regards ultraviolet light and/or infrared light shield film where it can provide coating of this composition on ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition , and transparent substrate .

**[0002]**

**[Prior Art]**

From window etc ultraviolet light and infrared light are included in sunlight which incidence is done, other than

紫外線はその波長により、UV-A(320~400nm)、UV-B(290~320nm)、UV-C(180~290nm)に分類され、人体に対して以下のような影響を及ぼす。

UV-Aは、皮膚透過量が多くなると肌の色が黒くなるサンタンを起こし、繰り返し被曝すれば真皮内に到達し皮膚の老化の原因になる。

UV-Bは、UV-Aに比べて皮膚の深部まで入り込まないが、真皮血管を拡張させ肌に赤みを帯びさせ、その後は水泡を生じサンバーンと呼ばれる日焼けを起こし、より深部まで到達すると、細胞核中のDNAを損傷し皮膚癌の原因となる。

UV-Cは、生物を死滅させるほど有害であるが地球には到達しない。

また、これらの紫外線によって、食品が変質したり、衣服、カーテンなどが変色したり、有機樹脂のフィルム、パネル、成形品や有機樹脂複合材料が黄変したり、強度が劣化するといった悪影響を受ける。

そのため、紫外線を遮蔽することは我々人間が日常生活を送る上で重要なこと。

#### 【0003】

赤外線は、紫外線と比較すると光エネルギーは1/10以下と小さいが、熱的作用が大きく、物質に吸収されると熱として放出され温度上昇を伴うという特徴がある。

そのため、ビルの窓、家庭用の窓、自動車ガラスなどに赤外線遮蔽機能を持たせると、夏場は大幅な冷房用電力の低減効果、冬場は室内的保温効果が期待できるため、赤外線を遮蔽することは省エネの点からも大きな意味を持つ。

#### 【0004】

そのため、可視光を十分に透過しながら紫外線や赤外線を遮蔽するフィルムをガラスに貼り付け、紫外線や赤外線の入射を防ぐという方法が従来より考えられてきた。

（「可視光を十分に透過する」ことについての明確な定義はないが、自動車のフロントガラスは可視光透過率が70%以上必要であるということから、波長500nm及び700nmの光透過率が

visible light.

ultraviolet light UV-A (320 - 400 nm), UV-B (290 - 320 nm), classification is done in UV-C (180 - 290 nm) by wavelength, like below exerts influence vis-a-vis human body.

If as for UV-A, when skin permeation quantity becomes many, suntan where color of skin becomes black happens and repetition radiation sickness does it arrives inside dermis and, becomes cause of agingof skin.

UV-B does not enter to deep part of skin in comparison with UV-A. Expanding dermis blood vessel , it makes reddish skin have, after thatcauses blister and when sunburn which is called sunburn happens,from to deep part arrives, damage it does DNA in cell core and becomes cause of skin cancer .

As for UV-C, it is an extent detrimental which extermination it can point organism , but it does not arrive in earth .

In addition, with these ultraviolet light , foodstuff does degradation , clothing , curtain etcdoes discoloration , film , panel , molded article and organic resin composite material of organic resin do yellowing , the adverse effect that is received intensity deteriorates.

Because of that, shield to do, ultraviolet light it becomes important whenour person sends daily life .

#### 【0003】

As for infrared light , when it compares with ultraviolet light , as for photoenergy 1/10 or less it is small, there is a feature that, but when thermal action is large, is absorbed in substance it is discharged accompanies temperature rise as heat and.

Because of that, when infrared light shielding function can be given in window , automobile glass etc of the window , domestic of building , as for summer place as for reducing effect , winter location of electric power for large air-conditioning because you can expect temperature retention effect of interior ,as for shield doing infrared light it has large meaning even from thepoint of energy conservation .

#### 【0004】

Because of that, while transmitting visible light in fully , method that was thought from until recently it sticks film which the shield it does ultraviolet light and infrared light to glass , prevents theincidence of ultraviolet light and infrared light .

(There is not distinct definition concerning "visible light is transmitted in fully " thing. If as for front windshield of automobile from notion that where, optical transmittance of wavelength 500nm and 700 nm is 70% or more visible light

70%以上あれば可視光を十分に透過すると考える。)

【0005】

例えば、1 紫外線や赤外線を遮蔽する材料を透明なフィルムに塗布する。2 透明なフィルム表面に紫外線や赤外線を遮蔽する機能を持つ物質の薄膜を真空蒸着あるいはスパッタリングで形成するという方法である。

しかし、2 の方法は高価な装置が必要で工程も複雑であり、また、金属薄膜を形成する場合は基板フィルムの透明性を犠牲にしてしまうという問題があるため、主として 1 の方法が考えられてきた。

例えば、特開昭 58-117228 号公報、特開昭 63-281837 号公報、特開平 3-143965 号公報、特開平 4-152131 号公報、特開平 5-301312 号公報、特開平 6-262717 号公報、特開平 7-70363 号公報等に記載の如くである。

【0006】

紫外線については、これを遮蔽する材料として、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系などの有機系紫外線吸収剤や、 $TiO_2$ 、 $ZnO$  などの無機系紫外線吸収剤があり、これらをバインダに分散させた塗料を透明なフィルムに塗布したり、粘着剤に混ぜて塗布するのが一般的である。

しかし、有機系紫外線吸収剤は、バインダや粘着剤への溶解度があまり高くなく配合量を大きくできないため、十分に紫外線を遮蔽するために塗膜厚を厚くしなければならない。

また、有機系材料自体が紫外線により分解、劣化したり、塗膜からブリードアウトして効果がなくなるなど紫外線遮蔽効果の耐久性に乏しいという欠点がある。

これに対して、無機系材料は劣化することがほとんどなく、紫外線遮蔽性が長期間維持されるという特徴がある。

【0007】

無機系紫外線吸収剤のうち、 $TiO_2$  の場合、粒径が大きいと可視光の透過性が悪いほか、紫外線の吸収がシャープでないため、吸収域が可

transmittance 70% is or more necessary, you think that visible light is transmitted in fully . )

【0005】

material which for example 1 ultraviolet light and infrared light shield is done application isdone in transparent film , it is a method that in 2 transparent film surface forms lamella of substance which has function which ultraviolet light and infrared light the shield is done with vacuum vapor deposition or sputtering .

But, as for method of 2 expensive device being necessary, also step being complicated, in addition, when metal lamella is formed, becausethere is a problem that, designates transparency of base sheet film as sacrifice ,method of 1 was thought mainly.

As though it stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-117228disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-281837disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 143965disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-152131disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-301312disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-262717disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-70363disclosure etc. is.

【0006】

Concerning ultraviolet light , there being a benzophenone type , benzotriazole type , salicylic acid or other organic type ultraviolet absorber and a  $TiO_{2}$  ,  $ZnO$  or other inorganic type ultraviolet absorber this shield as material which is done, disperses these to binder paint which in transparent film , into adhesive application doing mixing application itis general to do.

But, because as for organic type ultraviolet absorber , solubility to binder and adhesive isnot high excessively and blended amount cannot make large, in order the shield to do ultraviolet light in fully , paint film thickness must be made thick.

In addition, organic material itself disassembling, deteriorating with ultraviolet light ,bleed out doing from coating there is a deficiency that effect such as isgone is lacking in durability of ultraviolet light shielding effect .

Vis-a-vis this, as for inorganic material there are not times when itdeteriorates for most part, there is a feature that ultraviolet light-shielding isdone long-term maintenance .

【0007】

Among inorganic type ultraviolet absorber , in case of  $TiO_{2}$ , when particle diameter is large,because besides transmittance of visible light is bad, absorption of

視光域に入ってしまい黄色味を帯びてしまう等の問題がある。

そのため、平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の微粒子にすることが検討されたが、透明性が悪いという問題は解決されていない。

#### [0008]

これに対して、 $\text{ZnO}$  は吸収端が  $380\text{nm}$  付近にあり、 $\text{TiO}_2$  と比較して紫外線の吸収がシャープであり、広い領域で紫外線を吸収することができるが、 $\text{TiO}_2$  と同様に粒径が大きいと可視光の透過性が悪くなる。

しかし、 $\text{ZnO}$  は屈折率が 1.9 付近にあり、 $\text{TiO}_2$  の  $2.3 \sim 2.7$  と比較して低いため透過光の拡散が抑えられるので、平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の微粒子にし、バインダによる分散性を良くして粒子同士の凝集が起こらないようにすれば、 $\text{TiO}_2$  と比較して透明性の優れた塗膜が得られる可能性がある。

これは、1 平均粒子径を可視光の波長以下にすると、光の共鳴吸収が見られなくなる、2 粒子同士を凝集させなければ、各結晶粒子の境界面での乱反射や光の吸収がなくなる、と考えられるからである。

#### [0009]

以上のことより、透明性が良く、紫外線遮蔽効果の耐久性に優れた塗膜用に使用される材料として、現状では微粒子  $\text{ZnO}$  が最も可能性が高いと考えられる。

しかしながら、從来知られているバインダでは、 $\text{ZnO}$  粒子同士を凝集させることなく均一に分散することは困難であるというのが現状である。

#### [0010]

一方、赤外線については、これを遮蔽する材料として、フタロシアニン系、アントラキノン系、シアニン系、アゾ系などの有機色素型や、ジチオール系、メルカプトナフタル系などの有機金属錯塩や、錫ドープ酸化インジウム(以下、ITO と略記する。)、アンチモンドープ酸化錫(以下、ATO と略記する。)のような無機材料があり、これらをバインダに分散させた塗料を透明なフィルムに塗布するのが一般的である。

しかし、有機色素や有機金属錯塩の場合、可視光領域の光透過率が低く、暗褐色から暗青色の濃厚な着色をしており、また、 $700\text{~}1000\text{nm}$  程

ultraviolet light is not sharp , there is a or other problem where absorbing region enters to visible light region and has yellowness .

Because of that, what is made fine particle of average particle diameter  $0.1 \mu\text{m}$  or less was examined, but problem that is not solved transparency is bad.

#### [0008]

Vis-a-vis this,  $\text{ZnO}$  absorption edge are  $380\text{ nm}$  vicinity , absorption of the ultraviolet light being sharp by comparison with  $\text{TiO}_2$ , can absorb the ultraviolet light with wide region , but when particle diameter is large in same wayas  $\text{TiO}_2$ , transmittance of visible light becomes bad.

But,  $\text{ZnO}$  index of refraction to be 1.9 vicinity , because it is low  $2.3 - 2.7$  of  $\text{TiO}_2$  by comparison with because you can hold down scattering of transmitted light , if it makes fine particle of average particle diameter  $0.1 \mu\text{m}$  or less ,improves dispersivity with binder and cohesion of particle that triesit does not happen, There is a possibility where coating where transparency is superior bycomparison with  $\text{TiO}_2$  is acquired.

As for this, when 1 average particle diameter is made below wavelength of visible light , resonance absorption of light stops being seen, because of 2 particle can bethought if it does not cohere, diffuse reflectance in boundary aspect of each crystalline granule and absorption of light are gone, that.

#### [0009]

transparency is better than thing above, it is thought that with the present state fine particle  $\text{ZnO}$  possibility is highest as material which is used for one for coating which is superior in durability of ultraviolet light shielding effect .

But, with binder which is known until recently, as for dispersing  $\text{ZnO}$  particle to uniform without cohering it is difficult, is present state .

#### [0010]

On one hand, phthalocyanine type , anthraquinone type , cyanine type , azo type or other organic dye type and dithiol system, mercapto naphthol or other organometal complex salt and tin dope indium oxide (Below, ITO you briefly describe.),there is a inorganic material like antimony dope tin oxide (Below, ATO you briefly describe.) this shield as material whichis done concerning infrared light , paint which disperses these to the binder in transparent film application it is general to do.

But, in case of organic dye and organometal complex salt , optical transmittance of visible light region is low, we color dark blue concentrated from dark brown , in addition, because

度の限られた近赤外線領域の吸収材料であるため、これらを窓ガラスに利用した場合、室内外の視認性が悪く、色調から受ける美観性が劣り、室内の冷暖房効果が不十分という問題がある。

また、上記有機系材料を用いた赤外線遮蔽層は赤外線遮蔽効果の耐久性が劣るという問題もある。

これに対して、ITO や ATO のような無機材料の場合は、材料の平均粒子径を  $0.1 \mu m$  以下に小さくし、均一に分散しなければ可視光に対して透明にはならないという問題はあるものの、赤外線遮蔽効果の耐久性は優れている。

#### 【0011】

以上のことより、透明性が良く、赤外線遮蔽効果の耐久性に優れた塗膜用に使用される材料として、現状では ITO や ATO のような無機材料が最も可能性が高いと考えられる。

しかしながら、上記 ZnO 粒子の場合と同様に従来知られているバインダでは、これらの粒子同士を凝集させることなく均一に分散することは困難であるというのが現状である。

#### 【0012】

また、特開平 9-156025 号公報によれば、ATO 微粒子を分散剤を用いて分散させることが記載されている。

しかしながら、分散性は向上するものの、経時によって分散剤自体がブリードアウトてしまい塗膜が劣化するという問題がある。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、分散剤等の添加剤を用いることなく、ZnO、ITO、ATO 等の無機系粒子が均一に分散された紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、この塗料組成物の塗膜が透明基材上に設けられ、透明性、耐久性に優れる紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムを提供することにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は検討を重ねた結果、バインダ樹脂と

it is a absorbent material of near infrared radiation region where 700 - 1000 nm extent are limited, when these are utilized in window glass, beauty to which visual recognition of interior and exterior is bad, receives from color being inferior, There is a problem, cooling and heating effect of interior insufficient.

In addition, as for infrared light shielding layer which uses above-mentioned organic material there is also a problem that durability of infrared light shielding effect is inferior.

Vis-a-vis this, case of inorganic material like ITO and ATO, if average particle diameter of material it makes small in  $0.1 \mu m$  or less and does not disperse to uniform as for problem that does not become transparent, vis-a-vis visible light although it is, durability of infrared light shielding effect is superior.

#### 【0011】

transparency is better than thing above, it is thought that with the present state inorganic material like ITO and ATO possibility is highest as material which is used for one for coating which is superior in the durability of infrared light shielding effect.

But, with binder which is until recently known in same way as case of above-mentioned ZnO particle, as for dispersing these particle to uniform without cohering it is difficult, is present state.

#### 【0012】

In addition, according to Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-156025 disclosure, dispersing ATO fine particle making use of dispersant is stated.

But, although it improves, dispersant itself bleed out does dispersity with the passage of time and there is a problem that coating deteriorates.

#### 【0013】

##### 【Problems to be Solved by the Invention】

Then, it is to offer ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition where ZnO, ITO, ATO or other inorganic type particle is dispersed to the uniform without objective of this invention solves problem of the above-mentioned Prior Art, using dispersant or other additive.

Furthermore, it is to offer ultraviolet light and/or infrared light shield film where as for objective of this invention, it can provide coating of this paint composition on transparent substrate, is superior in transparency, durability.

#### 【0014】

##### 【Means to Solve the Problems】

this inventor by fact that acrylic copolymer which is acquired

して、特定量のジアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレートモノマーから得られるアクリル系共重合体を用いることによって、分散剤を使用しなくても、平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の  $\text{ZnO}$ 、ITO、ATO 等の無機系粒子が均一に分散された組成物が得られること、そして、その組成物を透明フィルム上に塗布することによって、透明性の高い紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

#### 【0015】

すなわち、本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物は、平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の無機系紫外線吸収性粒子及び/又は平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の無機系赤外線吸収性粒子が、バインダ樹脂に分散された紫外線及び/又は赤外線遮蔽性組成物であって、バインダ樹脂のうちの少なくとも 30 重量%は、ジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリレートモノマー(a)1.8~12 重量%と、前記モノマー(a)以外の(メタ)アクリレート系モノマー(b)48.2~98.2 重量%と、必要に応じて、前記(メタ)アクリレート系モノマー(a)及び(b)と共に重合可能なビニル系モノマー(c)0~50 重量%とが共重合されたアクリル系樹脂により構成されていることを特徴とする。

#### 【0016】

本発明において、前記アクリル系樹脂は、ガラス転移温度  $T_g$  が  $40 \text{ deg C}$  以下であり、かつ重量平均分子量  $M_w$  が 70000 以上であることが好ましい。

また、本発明において、バインダ樹脂のうちの少なくとも 50 重量%が、前記アクリル系樹脂により構成されていることが好ましい。

#### 【0017】

また、本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムは、透明基材上に、上記紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物の塗膜からなる紫外線及び/又は赤外線遮蔽層が設けられていることを特徴とする。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明で用いる無機系紫外線吸収性粒子について説明する。

無機系紫外線吸収性粒子としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等の粒子が挙げられるが、上述したように透明性に優れることから  $\text{ZnO}$  粒子が好ましい。

from dialkyl amino group-containing (meth) acrylate monomer of certain amount as result and binder resin which repeatexamination, is used, not using dispersant, composition where  $\text{ZnO}$ , ITO, ATO or other inorganic type particle of average particle diameter  $0.1 \mu\text{m}$  or less is dispersed to uniform is acquired. It is something which and, composition by fact that application itdoes, discovers fact that ultraviolet light and/or infrared light shield film where transparency is high isacquired on transparent film, arrives in this invention.

#### [0015]

As for ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition of namely, this invention, inorganic type infrared absorption characteristic particle of the inorganic type ultraviolet light-absorbing particle and/or average particle diameter  $0.1 \mu\text{m}$  or less of average particle diameter  $0.1 \mu\text{m}$  or less, with ultraviolet light and/or infrared light cover composition which isdispersed to binder resin, at least as for 30 weight % among binder resin, the(meth) acrylate monomer which possesses dialkyl amino group (a) (meth) acrylate monomer other than 1.8 - 12 weight % and aforementioned monomer (a) (b) 48.2 - 98.2 wt% and, It designates that configuration it is done as feature according to need, aforementioned (meth) acrylate monomer (a) and (b) with copolymerizable vinyl monomer (c) with acrylic resin where 0 - 50 weight % are copolymerized.

#### [0016]

Regarding to this invention, as for aforementioned acrylic resin, glass transition temperature  $T_g$   $40 \text{ deg C}$  or less, it is desirable at same time for weight average molecular weight  $M_w$  to be 70000 or more.

In addition, regarding to this invention, it is desirable among binder resin at least for 50 weight %, configuration to be done by aforementioned acrylic resin.

#### [0017]

In addition, ultraviolet light and/or infrared light shield film of this invention on transparent substrate, designates that the ultraviolet light and/or infrared light shielding layer which consists of coating of above-mentioned ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition isprovided as feature.

#### [0018]

##### [Embodiment of the Invention]

First, you explain concerning inorganic type ultraviolet light-absorbing particle which is used with this invention.

As inorganic type ultraviolet light-absorbing particle, you can list  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  or other particle, but above-mentioned way the  $\text{ZnO}$  particle is desirable from fact

また、透明性を確保するために、粒子の平均粒子径は  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが必要であり、平均粒子径が  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

## 【0019】

ZnO 粒子は公知の方法により製造することができる。

例えば、亜鉛のアルコキシドを加水分解する方法、酸性亜鉛塩に炭酸ソーダを添加した後加熱分解する方法、金属亜鉛、酸化亜鉛とモノカルボン酸とを少なくともアルコールからなる溶媒中に溶解又は分散してなる混合物(微量の他元素を添加することもある。)を  $100\text{ deg C}$  以上の温度に保持する方法などで製造される。

## 【0020】

本発明で用いる無機系赤外線吸収性粒子について説明する。

無機系赤外線吸収性粒子としては、上述したように透明性、耐久性に優れることから、ITO 粒子、ATO 粒子が好ましいものとして挙げられる。

また、透明性を確保するために、粒子の平均粒子径は  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが必要であり、平均粒子径が  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

## 【0021】

ITO 粒子は公知の方法により、例えば一般に、Inと少量の Sn の塩を含む水溶液をアルカリと反応させて In と Sn の水酸化物を共沈させ、不要な塩を除いた後、大気中で加熱焼成して酸化物にすることによって製造される。

(この方法において、さらに不活性ガス中で加圧、熱処理することもある。) また、共沈物の替わりに In と Sn の水酸化物や酸化物又はこれらの混合物を用いることもある。

本発明で使用される ITO は上記の方法で製造された粒子であってもよいし、又は導電性粉末として市販されている粒子でも特に問題はない。

なお、ITO 中の Sn ドープ量は、Sn/(Sn+In)のモル比で  $0.05\sim0.15$  であることが好ましい。

## 【0022】

ATO 粒子も ITO 粒子と同様に、共沈法で製造さ

that it is superior in transparency .

In addition, in order to guarantee transparency , as for average particle diameter of the particle being necessary to be  $0.1;\mu\text{m}$  or less , it is more desirable for the average particle diameter to be  $0.05;\mu\text{m}$  or less .

## [0019]

It can produce ZnO particle with known method .

Method hydrolysis of doing alkoxide of for example zinc . After adding sodium carbonate to acidity zinc salt , thermal decomposition method of doing. It is produced with zinc metal , zinc oxide and in solvent which at least consists of alcohol melting or dispersing mono carboxylic acid , or method etc which keeps blend (There are also times when other element of trace amount is added. ) which becomes in temperature of  $100\text{ deg C}$  or greater .

## [0020]

You explain concerning inorganic type infrared absorption characteristic particle which is used with this invention .

As inorganic type infrared absorption characteristic particle , above-mentioned way it is listed from fact that it is superior in transparency , durability , as those where ITO particle , ATOparticle is desirable.

In addition, in order to guarantee transparency , as for average particle diameter of the particle being necessary to be  $0.1;\mu\text{m}$  or less , it is more desirable for the average particle diameter to be  $0.05;\mu\text{m}$  or less .

## [0021]

ITO particle for example generally, aqueous solution which includes salt of Sn or In and trace reacting with alkali with the known method , coprecipitation doing hydroxide of In and Sn , after excluding unnecessary salt , hot firing doing in atmosphere , is produced by the fact that it makes oxide .

(Regarding to this method, furthermore it pressurizes in inert gas , there are also times when thermal processing it does . ) And, hydroxide and oxide of In and Sn or there are also times when these blend are used in place of coprecipitate .

ITO which is used with this invention is good even with particle which is produced with above-mentioned method there is not especially problem even with particle which is marketed and, or as the electrically conductive powder .

Furthermore, as for Sn doped amount in ITO ,  $0.05 - 0.15$  it is undesirable with mole ratio of Sn / (Sn + In ) to be .

## [0022]

ATOparticle in same way as ITO particle , it is general to be

れるのが一般的である。

例えば、Sn と Sb の塩を溶解した液にアルカリを加えて Sn と Sb の水酸化物混合物を析出させ、不要な塩を除いた後、大気中で加熱焼成する方法で製造される。

なお、Sb ドープ量は、Sb/(Sn+Sb)のモル比で 0.05~0.2 であることが好ましい。

#### [0023]

次に、本発明で用いる特徴的なアクリル系バインダ樹脂について説明する。

この特徴的なアクリル系バインダ樹脂は、ジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリレートモノマー(a)1.8~12 重量%と、前記モノマー(a)以外の(メタ)アクリレート系モノマー(b)48.2~98.2 重量%と、必要に応じて、前記(メタ)アクリレート系モノマー(a)及び(b)と共に重合可能なビニル系モノマー(c)0~50 重量%とが共重合されたものである。

このアクリル系バインダ樹脂を使用することにより、ZnO 粒子、ITO 粒子、ATO 粒子を凝集させることなく均一に分散することができる。

#### [0024]

ジアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレートモノマー(a)におけるジアルキルアミノ基としては、炭素数 1~8 度程、好ましくは 1~6 度程の低級アルキル基を有するジ(低級アルキル)アミノ基が挙げられる。

例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジヘキシルアミノ、メチルエチルアミノ基等が挙げられる。

また、アルキル基同士で環状構造を形成したピペリジン基が挙げられる。

従って、ジアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレートモノマー(a)としては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### [0025]

これらモノマー(a)のうち、好ましいものとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、1 種単独で使用、又は 2 種以上を併用してもよ

produced with coprecipitation method.

Precipitating hydroxide blend of Sn and Sb to liquid which melts salt of for example Sn and Sb including alkali, after excluding unnecessary salt, in atmosphere it is produced with method which hot firing is done.

Furthermore, as for Sb doped amount, 0.05 - 0.2 it is desirable with the mole ratio of Sb / (Sn + Sb) to be.

#### [0023]

Next, you explain concerning characteristic acrylic binder resin which is used with this invention.

this characteristic acrylic binder resin, (meth) acrylate monomer which possesses dialkyl amino group (a) (meth) acrylate monomer other than 1.8 - 12 weight % and aforementioned monomer (a) (b) 48.2 - 98.2 wt% and according to need, aforementioned (meth) acrylate monomer (a) and (b) with the copolymerizable vinyl monomer (c) is something where 0 - 50 weight % are copolymerized.

By using this acrylic binder resin, ZnO particle, ITO particle, ATO particle can be dispersed to uniform without cohering.

#### [0024]

You can list di(lower alkyl) amino group which possesses lower alkyl group of carbon number 1~8 extent, preferably 1~6 extent as dialkyl amino group in dialkyl amino group-containing (meth) acrylate monomer (a).

You can list for example dimethylamino, diethyl amino, dipropyl amino, diisopropyl amino, dibutyl amino, di hexyl amino, methylethyl amino group etc.

In addition, you can list piperidine group which formed ring structure with the alkyl group.

Therefore, dialkyl amino group-containing (meth) acrylate monomer (a) as, you can list for example dimethylamino ethyl (meth) acrylate, diethyl aminoethyl (meth) acrylate, dipropyl aminoethyl (meth) acrylate, diisopropyl aminoethyl (meth) acrylate, dibutyl aminoethyl (meth) acrylate, dimethylaminopropyl (meth) acrylate, diethyl aminopropyl (meth) acrylate etc.

#### [0025]

Among these monomer (a), as desirable ones, you can list dimethylamino ethyl (meth) acrylate, diethyl aminoethyl (meth) acrylate, etc use with 1 kind alone, or are possible to jointly use 2 kinds or more.

い。

**[0026]**

特徴的アクリル系バインダ樹脂におけるジアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレートモノマー(a)の構成割合は、1.8~12 重量%である。

モノマー(a)の構成割合が 1.8 重量%未満であると、ZnO、ITO、ATO 粒子を凝集させることなく分散することができない。

一方、モノマー(a)が 12 重量%を超えると、空気中の水分とバインダが反応して塗料が凝集してしまい、塗膜の透明性が低下してしまう。

好ましいモノマー(a)の構成割合は、1.9~10 重量%であり、より好ましくは 2.0~10 重量%である。

**[0027]**

(メタ)アクリレート系モノマー(b)は、前記モノマー(a)以外の(メタ)アクリレート系モノマー(b)であり、48.2~98.2 重量%の構成割合で用いる。

**[0028]**

このような(メタ)アクリレート系モノマー(b)としては、アルキル基の炭素数が 1~12、好ましくは 1~8 のアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

より具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、カルボキシエチル(メタ)アクリレートやヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの置換アルキル(メタ)アクリレートも挙げられる。

**[0029]**

これらのうち、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等が入手容易である点、他のビニル系モノマーとの共重合性が良好である点から好ましい。

**[0030]**

ガラス転移温度T<sub>g</sub>のより低いアクリル系共重合体を得る観点からは、メチルメタクリレート(MMA)等の高 T<sub>g</sub> の要因となるモノマーの共重合割合を小さくし、ブチルアクリレート(BA)、ラウリルアクリレート(LMA)、2-エチルヘキシルアクリレート等を用いることにより、ガラス転移温度T<sub>g</sub>を下げる。

**[0026]**

constituent proportion of dialkyl amino group-containing (meth) acrylate monomer (a) in characteristic acrylic binder resin is 1.8 - 12 weight %.

When constituent proportion of monomer (a) is under 1.8 weight %, it is not possible to disperse ZnO, ITO, ATO particle without cohering.

On one hand, when monomer (a) exceeds 12 weight %, moisture and the binder in air reacting, paint coheres, transparency of coating decreases.

constituent proportion of desirable monomer (a), with 1.9 - 10 weight %, is the more preferably 2.0~10 weight %.

**[0027]**

With (meth) acrylate monomer (b) other than aforementioned monomer (a), it uses (meth) acrylate monomer (b), with constituent proportion of 48.2 - 98.2 wt%.

**[0028]**

1 - 12, alkyl (meth) acrylate of preferably 1~8 you can list carbon number of the alkyl group (meth) acrylate monomer a this way (b) as.

More concretely, you can list methyl (meth) acrylate, ethyl (meth) acrylate, propyl (meth) acrylate, butyl (meth) acrylate, hexyl (meth) acrylate, 2-ethylhexyl (meth) acrylate, octyl (meth) acrylate, lauryl (meth) acrylate, cyclohexyl (meth) acrylate etc.

In addition, also carboxy ethyl (meth) acrylate and hydroxyethyl (meth) acrylate or other substituted alkyl (meth) acrylate are listed.

**[0029]**

Among these, it is desirable from point where copolymerizability of the point and other vinyl monomer where methyl (meth) acrylate, butyl (meth) acrylate, 2-ethylhexyl (meth) acrylate, cyclohexyl (meth) acrylate etc is easily obtained is satisfactory.

**[0030]**

copolymerization ratio of monomer which becomes factor of methyl methacrylate (MMA) or other high T<sub>g</sub> is made small from viewpoint which obtains acrylic copolymer where glass transition temperature T<sub>g</sub> is lower, butyl acrylate (BA), lauryl acrylate (LMA), 2-ethylhexyl acrylate it is desirable

リレート(2EHA)等の低  $T_g$  の要因となるモノマーの共重合割合を大きくすることが望ましい。

【0031】

また、これらのうちの 1 種を用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

2 種以上を併用することによって、基材フィルムに対する密着性が良好になる場合が多い。

この(メタ)アクリレート系モノマー(b)は、特徴的アクリル系共重合体の主たる構成成分である。

【0032】

ビニル系モノマー(c)は、必要に応じて用いるものであり、前記(メタ)アクリレート系モノマー(a)及び(b)と共に重合可能なモノマーである。

通常、50 重量%までの構成割合、好ましくは 30 重量%までの構成割合で用いる。

【0033】

このようなビニル系モノマー(c)としては、ステレン又は  $\alpha$ -メチルステレン等のステレン誘導体、アクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。

また、これらのうちの 1 種を用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

ステレン又はステレン誘導体は、アクリル系共重合体の耐アルカリ性向上や親疎水性バランス調節、保存安定性向上の作用がある。

【0034】

ガラス転移温度  $T_g$  のより低いアクリル系共重合体を得る観点からは、ビニル系モノマー(c)のうちの高  $T_g$  の要因となるモノマーの共重合割合を小さくすることが望ましい。

【0035】

(メタ)アクリレートモノマー(a)及び(b)、及びビニル系モノマー(c)の共重合は、公知の方法によって行うことができる。

例えば、これらモノマーを乳化剤存在下に乳化重合させる方法、懸濁重合法、溶液重合法等により共重合させて、特徴的アクリル系共重合体を得ることができる。

【0036】

本発明においては、この特徴的アクリル系共重合体をバインダ樹脂全体のうちの 30 重量%以

to enlarge copolymerization ratio of monomer which becomes factor of (2 EHA ) or other low  $T_g$  .

[0031]

In addition, making use of 1 kind among these it is good and, it is impossible to jointly use 2 kinds or more .

By fact that 2 kinds or more are jointly used, when adhesion for the base film becomes satisfactory is many.

this (meth ) acrylate monomer (b ) is main ingredient of characteristic acrylic copolymer .

[0032]

vinyl monomer (c ), according to need being something which is used, the aforementioned (meth ) acrylate monomer (a ) and (b ) with is copolymerizable monomer .

To usually, it uses with constituent proportion to constituent proportion , preferably 30weight % 50 weight %.

[0033]

styrene or you can list the; al -methylstyrene or other styrene derivative , acrylic acid , acrylamide , acrylonitrile etc vinyl monomer a this way (c ) as.

In addition, making use of 1 kind among these it is good and, it is impossible to jointly use 2 kinds or more .

styrene or styrene derivative , is alkali resistance improvement and hydrophilicity and hydrophobicity balance adjustment of the acrylic copolymer and action of storage stability improvement.

[0034]

It is desirable from viewpoint which obtains acrylic copolymer where glass transition temperature  $T_g$  is lower to make copolymerization ratio of monomer which becomes factor of the high  $T_g$  among vinyl monomer (c ) small.

[0035]

(meth ) acrylate monomer (a ) and (b ), and can copolymerize vinyl monomer (c ), to dowith known method .

These monomer of for example under emulsifier existing emulsion polymerization method of doing. Copolymerizing with suspension polymerization method , solution polymerization method etc, it can acquire characteristic acrylic copolymer .

[0036]

Regarding to this invention, it uses this characteristic acrylic copolymer at quantity of 30 weight % or more , preferably

上、好ましくは 50 重量%以上の量で用いる。

30 重量%未満の使用量であると、ZnO、ITO、ATO 粒子の分散効果が小さい。

もちろん、バインダ樹脂としてこの特徴的アクリル系共重合体のみを用いることも好ましい。

この特徴的アクリル系共重合体は、透明被膜を形成すると共に基材フィルムに対して優れた密着性を有し、また、耐熱性、耐候性に優れるものである。

#### 【0037】

本発明においては、前記アクリル系共重合体は、ガラス転移温度  $T_g \leq 40$  deg C であり、かつ重量平均分子量  $M_w \geq 70000$  であることが、塗膜の柔軟性を向上させる観点から好ましい。

例えば、 $0$  deg C  $\leq T_g \leq 40$  deg C であり、かつ  $70000 \leq M_w \leq 150000$  のアクリル系共重合体が好ましい。

このような  $T_g$  及び  $M_w$  を有するアクリル系共重合体を用いることにより、塗膜の柔軟性が向上し、塗膜が折り曲げられた際にもクラックが入ることが非常に少なくなる。

#### 【0038】

本発明において、上記特徴的アクリル系共重合体と併用することのできる他のバインダ樹脂としては、特に限定されるものではなく、この特徴的アクリル系共重合体との相溶性に優れ、透明被膜形成性、基材フィルムに対する密着性、耐熱性、耐候性に優れるものであればよい。

例えば、公知のアクリル系バインダ、ブチラール系バインダ、フッ素系バインダ、ポリエステル系バインダ、ビニール系バインダ、アルキド系バインダ、無機系バインダなどが挙げられる。

#### 【0039】

これらバインダは、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エタノール、n-ブタノールなどのアルコール類、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトン(MEK)、MIBK などのケトン類、エチルセルソルブなどのグリコールエーテル類、n-ヘキサン、リグロインなどの飽和炭化水素、若しくは水などに溶解して使用される。

#### 【0040】

本発明の塗料組成物において、ZnO、ITO、ATO 等の紫外線吸収性及び/又は赤外線吸収性無機粒子とバインダ樹脂との配合割合は、無

50weight % or more among binder resin entirety .

When it is a amount used under 30 weight %, dispersive effect of ZnO , ITO , ATOparticle is small.

Of course, also it is desirable to use only this characteristic acrylic copolymer , as binder resin .

It is something where this characteristic acrylic copolymer , as transparent coating is formed, has adhesion which is superior vis-a-vis base film in addition, is superior in the heat resistance , antiweathering agent .

#### 【0037】

Regarding to this invention, as for aforementioned acrylic copolymer , with the glass transition temperature  $T_g \leq 40$  deg C, at same time to be a weight average molecular weight  $M_w \geq 70000$ , softening of coating it isdesirable from viewpoint which improves.

With for example  $0$  deg C  $\leq T_g \leq 40$  deg C, at same time  $70000 \leq M_w \leq 150000$  isdesirable.

softening of coating improves by using acrylic copolymer which possesses the  $T_g$  and  $M_w$  a this way, it decreases in unusual for the crack to enter into also occasion where you can bend coating .

#### 【0038】

Regarding to this invention, it is not something which especially islimited as other binder resin which can jointly use with theabove-mentioned characteristic acrylic copolymer , it is superior in compatibility of this characteristic acrylic copolymer , ifsomething which is superior in adhesion , heat resistance , antiweathering agent for transparent film forming property , base film it should havebeen.

You can list acrylic binder , butyral binder , fluorine type binder , polyester binder , vinyl binder , alkyd binder , inorganic type binder etc of for example public knowledge .

#### 【0039】

These binder are used, toluene , xylene or other aromatic hydrocarbon , ethanol , n- butanol or other alcohols , butyl acetate or other esters , methylethyl ketone (MEK) , melting MIBKor other ketones , ethyl cellosolve or other glycol ether , in n- hexane , ligroin or other saturated hydrocarbon , orwater etc.

#### 【0040】

In paint composition of this invention , as for ZnO , ITO , ATOr other ultraviolet light-absorbing and/or infrared absorption characteristic inorganic particle and proportion of

機粒子の総重量を P、バインダ樹脂の固形分の総重量を B として、 $P/B=1/1\sim6/1$  の範囲が好ましい。

$P/B$  が  $1/1$  より小さいと十分な紫外線遮蔽、赤外線遮蔽効果を得るために塗膜の厚みを厚くせざるを得ず、一方、 $6/1$  より大きいと分散性が低下し、基材ベースに対する接着性も悪くなる。

#### 【0041】

また、塗料組成物中の全固形分の割合は 10~50 重量%が好ましい。

10 重量%を下回ると、所定の厚みの塗膜を得るために未乾燥状態での厚みを厚くしなければならないため、塗布時に膜厚の制御が困難になり、均質な膜が得られ難くなるおそれがある。

一方、50 重量%を上回ると、塗料の粘度が高くなるため薄膜塗布が難しくなり、また、均一塗布も難しくなる。

#### 【0042】

本発明の塗料組成物は、ZnO、ITO、ATO 等の紫外線吸収性及び/又は赤外線吸収性無機粒子とバインダ樹脂とを、適当な溶剤中に混合し、ボールミル、アトライタ、サンドグラインドミル、3 本ロール、ジェットミル、ニーダー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー、超音波分散機や、これらを組み合わせて使用して分散することにより得ることができる。

#### 【0043】

本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムは、上記塗料組成物を透明基材上に常法により塗布、乾燥して、紫外線及び/又は赤外線遮蔽層を形成することにより製造する。

透明基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテート等のフィルムを用いることができる。

紫外線及び/又は赤外線遮蔽層の厚さは、フィルムの使用目的に応じて変化させればよいが、例えば、一般に  $0.5\sim10 \mu m$  程度、好ましくは  $1\sim5 \mu m$  程度である。

この遮蔽層の厚さが増すほど、より高い紫外線及び/又は赤外線遮蔽効果が得られるが、可視光線の透過率は低下するので、フィルムの使用

binder resin , range of  $P/B=1/1\sim6/1$  is desirable total weight of inorganic particle with total weight of solid component of P, binder resin as B.

When  $P/B$  is smaller than  $1/1$ , in order to obtain sufficient ultraviolet light shield, infrared light shielding effect, when thickness of coating to be thick \* strainer not obtaining, on onehand, it is larger than  $6/1$ , dispersivity decreases, also adhesiveness for substrate base becomes bad.

#### 【0041】

In addition, ratio of total solid component in paint composition 10 - 50 weight % isdesirable.

When it is less than 10 weight %, in order to obtain coating of the predetermined thickness , thickness with undried state must be made thick, because, at thetime of application control of membrane thickness becomes difficult, uniform film to be acquired is a possibility of becoming difficult.

On one hand, when 50 weight % are exceeded, because viscosity of the paint becomes high, lamella application becomes difficult, in addition, also the uniform application becomes difficult.

#### 【0042】

paint composition of this invention , can mix ZnO , ITO , ATOor other ultraviolet light-absorbing and/or infrared absorption characteristic inorganic particle and the binder resin , in suitable solvent , using combining ball mill , attritor , sand grind mill , 3-roll mill , jet mill , kneader , paint shaker , homogenizer , ultrasonic disperser and, these, can acquireby dispersing.

#### 【0043】

application , drying above-mentioned paint composition on transparent substrate with the conventional method , it produces ultraviolet light and/or infrared light shield film of this invention , by forming ultraviolet light and/or infrared light shielding layer .

As transparent substrate , for example polyethylene , polypropylene , polyethylene terephthalate , polycarbonate , polyvinyl chloride , polymethylmethacrylate , cellulose acetate or other film can be used.

If thickness of ultraviolet light and/or infrared light shielding layer should have changed according to use objective of film , but for example they are  $0.5\sim10 \mu m$  extent , preferably  $1\sim5 \mu m$  extent generally.

Extent which thickness of this shielding layer increases, a higher ultraviolet light and/or infrared light shielding effect isacquired, but because transmittance of visible light

目的に応じて決定するとよい。

塗料組成物の塗布は、例えば、ロールコート法、ダイコート法、グラビアコート法、エアーナイフコート法、バーコート法により行うとよい。

**【0044】**

本発明のフィルムにおいては、紫外線及び/又は赤外線遮蔽層上に、さらに粘着剤層を設けることが好ましい。

粘着剤層は、公知の透明な樹脂粘着剤を用いて形成される。

例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール等の樹脂が挙げられる。

また、粘着剤層の厚さは 5~30 μm が好ましい。

なお、粘着剤層の表面には剥離フィルムが必要になるが、剥離フィルムとしては例えば PET フィルムが用いられる。

**【0045】**

さらに、本発明のフィルムの使用目的によつては、耐キズ性を付与する目的で、透明基材の紫外線及び/又は赤外線遮蔽層とは反対側の面に、ハードコート層を設けてもよい。

ハードコート層は膜硬度の高い透明な樹脂膜で形成されるが、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂等が好ましく用いられる。

ハードコート層の厚さは用途に応じて 0.3~10 μm の範囲が好ましい。

**【0046】**

本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物によれば、バインダ樹脂として、特定量のジアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレートを共重合成分として含むアクリル系共重合体を用いるので、分散剤を用いることなく、ZnO、ITO、ATO 等の無機系粒子が均一に分散される。

そして、この塗料組成物の塗膜が透明基材上に設けられた本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムは、所望の紫外線及び/又は赤外線遮蔽効果が得られ、且つ透明性、耐久性に優れるものである。

**【0047】**

decreases, according to use objective of film it should have decided.

application of paint composition with for example roll coating method , die coating method , gravure coating method , air knife coating method , barcoat method it should have done.

**[0044]**

Regarding film of this invention , on ultraviolet light and/or infrared light shielding layer , furthermore it isdesirable to provide tackifier layer .

tackifier layer is formed making use of transparent resin adhesive of public knowledge .

You can list for example polymethylmethacrylate , poly vinyl ether , vinyl chloride -vinyl acetate copolymer , polyvinyl butyral or other resin .

In addition, thickness of tackifier layer 5 - 30;μm is desirable.

Furthermore, in surface of tackifier layer release film it becomes necessaryit can use for example PET film , but as release film .

**[0045]**

Furthermore, with use objective of film of this invention , with objective which grants resistance scratch characteristic, ultraviolet light and/or infrared light shielding layer of transparent substrate it is possible to surface of the opposite side , to provide hardcoat layer .

hardcoat layer is formed with transparent resin film where film hardness is high, but it canuse for example acrylic resin , silicon resin etc desirably.

As for thickness of hardcoat layer range of 0.3 - 10;μm is desirableaccording to application .

**[0046]**

According to ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition of this invention , as binder resin , because acrylic copolymer which includes dialkyl amino group-containing (meth ) acrylate of certain amount as copolymer component is used,ZnO , ITO , ATOor other inorganic type particle is dispersed to uniform without using dispersant .

And, it is something where as for ultraviolet light and/or infrared light shield film of this invention where it canprovide coating of this paint composition on transparent substrate , desired ultraviolet light and/or infrared light shielding effect is acquired, atsame time is superior in transparency , durability .

**[0047]**

## 【実施例】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、粒子の平均粒子径は、比表面積(BET 値: $m^2/g$ )の測定値から次の式に基づいて算出した。

$$\text{平均粒子径 } d(\mu\text{m}) = 6 / (\rho \times \text{BET 値})$$

ここで、 $\rho$ :真比重である。

このように BET 値から求めた平均粒子径は、TEM 写真で観察した平均粒子径とほぼ一致することを確認している。

## 【0048】

## [実施例 1]

(バインダの調製)メチルメタクリレート(MMA)60重量部、スチレン(St)30 重量部、ブチルアクリレート(BA)10 重量部、及びジメチルアミノエチルメタクリレート(DAM: $CH_2=C(Me)COOC_2H_4N(Me)_2$ :分子量 157)5 重量部をラジカル重合し、共重合成分の重量比が、MMA/St/BA/DAM=60/30/10/5 であるアクリル系バインダ( $T_g:80 \text{ deg C}$ 、 $M_w:45000$ )を得た。

## 【0049】

(塗料組成物の調製及びフィルムの作成)平均粒子径  $0.03 \mu\text{m}$  の  $ZnO$  6g、上記アクリル系バインダのトルエン溶液(固形分 50 重量%、トルエン 50 重量%)6g、MEK 8g、トルエン 8g、シクロヘキサン 8g、及びジルコニアビーズ 140g を 80ml のガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーで分散状態を確認しながら 2 時間分散を行ない、塗料組成物を得た。

## 【0050】

この塗料をワイヤーバーコートにより  $50 \mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に、乾燥膜厚が  $2.0 \mu\text{m}$  になるように塗布、乾燥し、遮蔽層を形成した。

得られたフィルムの塗膜上に、粘着剤としてポリメチルメタクリレートを  $10 \mu\text{m}$  厚で塗布し、これを 3mm 厚のガラス板に貼り付けて評価用サンプルとした。

このサンプルの波長 2500nm から 300nm までの領域の透過率を、分光光度計により測定した。

そして、赤外線遮蔽率、可視光透過率、紫外線遮蔽率を以下のようにして評価し、表 1 にその

## [Working Example(s)]

Listing Working Example , Comparative Example below, furthermore you explain this invention concretely, but this invention is not something where are limited in only these Working Example .

Furthermore, it calculated average particle diameter of particle , from measured value of specific surface area (BET value : $m^{<sup>2</sup>}/g$  ) on basis of next formula .

$$\text{average particle diameter } d(\mu\text{m}) = 6 / (\rho \times \text{BET value})$$

Here, it is  $\rho$ :true specific gravity .

this way average particle diameter which was sought from BET value verifies that almost it agrees with average particle diameter which is observed with TEMphotograph .

## [0048]

## [Working Example 1 ]

(Manufacturing binder ) methyl methacrylate (MMA ) 60 parts by weight , styrene (St ) 30 parts by weight , butyl acrylate (BA ) 10 parts by weight , and dimethylamino ethyl methacrylate (DAM: $CH_2=C(Me)COOC_2H_4N(Me)_2$ :molecular weight 157 ) 5 parts by weight radical polymerization were done, weight ratio of copolymer component , acquired acrylic binder ( $T_g:80 \text{ deg C}$ ,  $M_w:45000$  ) which is a MMA /St /BA /DAM=60/30/10/5.

## [0049]

While toluene solution of  $ZnO$  6g, above-mentioned acrylic binder of (Manufacturing paint composition and producing film ) average particle diameter  $0.03\mu\text{m}$  (solid component 50weight %, toluene 50weight %) inserting 6 g, MEK 8g, toluene 8g, cyclohexanone 8g, and zirconia beads 140g in glass bottle of 80 ml ,verifying dispersed state with paint shaker it did 2 hours dispersion, acquired paint composition .

## [0050]

In order on PET film of  $50\mu\text{m}$  thick , for dry film thickness to become  $2.0\mu\text{m}$  this paint with wire bar coating , application , it dried, formed shielding layer .

On coating of film which it acquires, application it did the polymethylmethacrylate with  $10\mu\text{m}$  thick as adhesive , stuck this to glass sheet of 3 mm thickness and made evaluation sample .

It measured transmittance of region to 300 nm , due to spectrophotometer from wavelength 2500nm of this sample .

evaluation it did and, with infrared light screening ratio , visible light transmittance , ultraviolet light screening ratio

結果を示した。

(以下の実施例、比較例についても結果を表1~3に示した。)

【0051】

1.赤外線遮蔽率

$\{\sum(100-X_i)/\lambda_i\}/\{\sum 100/\lambda_i\}$ を赤外線遮蔽率とした。

ここで、 $X_i$ :波長  $\lambda_i$ での透過率(%)

$\lambda_i$ :波長(2500~800nm の範囲で、50nm 毎の波長)

【0052】

2.可視光透過率

代表的な波長として 700nm、500nm の透過率で表わした。

3.紫外線遮蔽率

波長 360nm の遮蔽率で表わした。

【0053】

[実施例 2、3、4]DAM の共重合量をそれぞれ 2 重量部(実施例 2)、7 重量部(実施例 3)、10 重量部(実施例 4)とした以外は、実施例 1 と同様に行なった。

[実施例 5、6]乾燥膜厚がそれぞれ  $0.5 \mu m$ (実施例 5)、 $4.0 \mu m$ (実施例 6)となるように遮蔽層を形成した以外は、実施例 1 と同様に行なった。

【0054】

[比較例 1]DAM を共重合させなかった以外は、実施例 1 と同様に行なった。

[比較例 2、3]DAM の共重合量をそれぞれ 1 重量部(比較例 2)、15 重量部(比較例 3)とした以外は、実施例 1 と同様に行なった。

【0055】

[実施例 7]ZnO に替えて、Sb を Sb/(Sn+Sb)のモル比で 0.1 ドープした平均粒子径  $0.03 \mu m$  のATO 粒子 6g を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。

[実施例 8、9、10]DAM の共重合量をそれぞれ 2 重量部(実施例 8)、7 重量部(実施例 9)、10 重量部(実施例 10)とした以外は、実施例 7 と同様に行なった。

like below, showed result in Table 1 .

(Result was shown in Table 1 ~3 concerning Working Example , Comparative Example below. )

【0051】

1.infrared light screening ratio

$\{\sum(100-X_i)/\lambda_i\}/\{\sum 100/\lambda_i\}$  was designated as infrared light screening ratio .

Here, transmittance with  $X_i$  :wavelength ; $\lambda_i$  (%)

; $\lambda_i$  :wavelength (In range of 2500 - 800 nm , wavelength every of 50 nm )

【0052】

2.visible light transmittance

You displayed with transmittance of 700 nm , 500nm as representative wavelength .

3.ultraviolet light screening ratio

You displayed with screening ratio of wavelength 360nm .

【0053】

Other than 2 parts by weight (Working Example 2 ), 7 parts by weight (Working Example 3 ), 10 parts by weight (Working Example 4 ) with doing amount of copolymerization of [Working Example 2 , 3, 4 ] DAM respectively, it did in same way as Working Example 1.

In order for [Working Example 5, 6 ] dry film thickness to become  $0.5;\mu m$  (Working Example 5 ),  $4.0;\mu m$  (Working Example 6 ) with respectively, other than forming shielding layer , it did in sameway as Working Example 1.

【0054】

It did besides [Comparative Example 1 ] DAM is not copolymerized, in same way as Working Example 1.

Other than 1 part by weight (Comparative Example 2 ), 15 parts by weight (Comparative Example 3 ) with doing amount of copolymerization of [Comparative Example 2, 3 ] DAM respectively, it did in same way as Working Example 1.

【0055】

Changing into [Working Example 7 ] ZnO , Sb other than using ATOparticle 6g of average particle diameter  $0.03;\mu m$  which 0.1 dope is done, it did in same way as Working Example 1 with mole ratio of Sb / (Sn +Sb ).

Other than 2 parts by weight (Working Example 8 ), 7 parts by weight (Working Example 9 ), 10 parts by weight (Working Example 10 ) with doing amount of copolymerization of [Working Example 8, 9 , 10 ] DAM

[実施例 11、12]乾燥膜厚がそれぞれ  $0.5 \mu\text{m}$ (実施例 11)、 $4.0 \mu\text{m}$ (実施例 12)となるように遮蔽層を形成した以外は、実施例 7 と同様に行なった。

#### 【0056】

[比較例 4、5、6]比較例 1、2、3 それぞれにおいて、 $\text{ZnO}$  に替えて、実施例 7 で使用した ATO を用いた以外は同様に行なった。

#### 【0057】

[実施例 13]ATO に替えて、Sn を  $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$  のモル比で 0.1 ドープした平均粒子径  $0.03 \mu\text{m}$  の ITO 粒子 6g を用いた以外は、実施例 7 と同様に行なった。

[実施例 14、15]DAM の共重合量をそれぞれ 2 重量部(実施例 14)、10 重量部(実施例 15)とした以外は、実施例 13 と同様に行なった。

#### 【0058】

[比較例 7、8、9]比較例 4、5、6 それぞれにおいて、ATO に替えて、実施例 13 で使用した ITO を用いた以外は同様に行なった。

#### 【0059】

[実施例 16]顔料として、実施例 1 で使用した  $\text{ZnO}$  を 1.8g、実施例 7 で使用した ATO を 4.2g 混合して用い、乾燥膜厚が 3.0 となるように遮蔽層を形成した以外は、実施例 1 と同様に行なった。

[実施例 17] $\text{ZnO}$  量 3.0g、ATO 量 3.0g に替えた以外は、実施例 16 と同様に行なった。

[実施例 18] $\text{ZnO}$  量 4.2g、ATO 量 1.8 に替えた以外は、実施例 16 と同様に行なった。

#### 【0060】

[実施例 19、20、21]実施例 16、17、18 それぞれにおいて、乾燥膜厚が  $1.0 \mu\text{m}$  となるように遮蔽層を形成した以外は、同様に行なった。

[実施例 22、23]DAM の共重合量をそれぞれ 2 重量部(実施例 22)、10 重量部(実施例 23)とした以外は、実施例 17 と同様に行なった。

#### 【0061】

[実施例 24、25]実施例 22、23 それぞれにおい

respectively, it did in same way as Working Example 7.

In order for [Working Example 11, 12 ] dry film thickness to become  $0.5;\mu\text{m}$  (Working Example 11 ),  $4.0;\mu\text{m}$  (Working Example 12 )with respectively, other than forming shielding layer , it did in sameway as Working Example 7.

#### 【0056】

[Comparative Example 4, 5, 6 ] Comparative Example 1, 2 ,3 in respectively, changing into  $\text{ZnO}$  , other thanusing ATO which you use with Working Example 7 it did in same way.

#### 【0057】

Changing into [Working Example 13 ] ATO, Sn other than using ITO particle 6g of average particle diameter  $0.03;\mu\text{m}$  which 0.1 dope is done, it did in same way as Working Example 7 with mole ratio of  $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} )$  .

Other than 2 parts by weight (Working Example 14 ), 10 parts by weight (Working Example 15 ) with doing amount of copolymerization of [Working Example 14, 15 ] DAM respectively, it did in same way as Working Example 13.

#### 【0058】

[Comparative Example 7, 8 , 9 ] Comparative Example 4, 5, 6 in respectively, changing into ATO, other thanusing ITO which you use with Working Example 13 it did in same way.

#### 【0059】

As [Working Example 16 ] pigment , 4.2 g mixing ATO which uses  $\text{ZnO}$  whichis used with Working Example 1 with 1.8 g, Working Example 7, it used, in order for dry film thickness to become with 3.0, other than forming shielding layer , it did in sameway as Working Example 1.

Other than changing into [Working Example 17 ]  $\text{ZnO}$  quantitative 3.0 g, ATO quantitative 3.0 g, it did in same way as Working Example 16.

Other than changing into [Working Example 18 ]  $\text{ZnO}$  quantitative 4.2 g, ATO quantities1.8, it did in same way as Working Example 16.

#### 【0060】

[Working Example 19, 20, 21 ] Working Example 16, 17, 18 in respectively, in order for dry film thickness  $1.0;\mu\text{m}$  ago,other than forming shielding layer , it did in same way.

Other than 2 parts by weight (Working Example 2 2 ), 10 parts by weight (Working Example 2 3 ) with doing amount of copolymerization of [Working Example 2 2, 2 3 ] DAM respectively, it did in same way as Working Example 17.

#### 【0061】

[Working Example 2 4, 2 5 ] Working Example 2 2, 2 3 in

て、ATOに替えて、実施例13で使用したITOを用いた以外は同様に行なった。

## 【0062】

[比較例10、11、12]比較例7、8、9それぞれにおいて、ITOに替えて、実施例17で使用したZnO量3.0g、ATO量3.0gを用いた以外は、同様に行なった。

[比較例13、14、15]比較例10、11、12それぞれにおいて、ZnO量3.0g、ITO量3.0gを用いた以外は、同様に行なった。

## 【0063】

[実施例26]DAMの共重合量を5重量部とした以外は、実施例25と同様に行なった。

[実施例27]実施例1で使用したバインダ樹脂と比較例1で使用したバインダ樹脂を1/1に混合して用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

## 【0064】

[実施例28、29]ZnOに替えて、実施例7で使用したATO:6gを用い(実施例28)、実施例13で使用したITO:6gを用い(実施例29)た以外は、実施例27と同様に行なった。

## 【0065】

[実施例30、31]ZnOに替えて、ATO:3g+ZnO:3gを用い(実施例30)、ITO:3g+ZnO:3gを用い(実施例30)、乾燥膜厚が3.0 $\mu$ mとなるように遮蔽層を形成した以外は、実施例27と同様に行なった。

[実施例32]平均粒子径が0.015 $\mu$ mのZnOを使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

## 【0066】

[実施例33]実施例17で用いたZnOを実施例32で用いたZnOに替えた以外は、実施例17と同様に行なった。

[実施例34]実施例26で用いたZnOを実施例32で用いたZnOに替えた以外は、実施例26と同様に行なった。

## 【0067】

[実施例35]平均粒子径が0.015 $\mu$ mのATOを使用した以外は、実施例7と同様に行なった。

respectively, changing into ATO, other than using ITO which you use with Working Example 13 it did in same way.

## [0062]

[Comparative Example 10, 11, 12 ] Comparative Example 7, 8 , 9 in respectively, changing into ITO , other than using ZnO quantitative 3.0 g, ATO quantitative 3.0 g which you use with Working Example 17, it did in same way.

[Comparative Example 13, 14, 15 ] Comparative Example 10, 11, 12 in respectively, other than using ZnO quantitative3.0 g, ITO quantitative 3.0 g, it did in same way.

## [0063]

Other than designating amount of copolymerization of [Working Example 2 6 ] DAM as 5 parts by weight , it did insame way as Working Example 2 5.

Mixing binder resin which is used with [Working Example 2 7 ] Working Example 1 and binder resin which is used with Comparative Example 1 to 1/1, other than using, it did in sameway as Working Example 1.

## [0064]

Changing into [Working Example 2 8, 2 9 ] ZnO , making use of ATO:6g which you use with Working Example 7 (Working Example 2 8 ), (Working Example 2 9 ) it is it did other than, in same way as Working Example 2 7 making use of ITO :6g which you use with Working Example 13.

## [0065]

Changing into [Working Example 30, 31 ] ZnO , making use of ATO:3g+ZnO :3g (Working Example 30 ), making use of ITO :3g+ZnO :3g (Working Example 30 ), in order for dry film thickness to become 3.0; $\mu$ m , otherthan forming shielding layer , it did in same way as Working Example 2 7.

Other than [Working Example 32 ] average particle diameter uses ZnO of 0.015; $\mu$ m , it did insame way as Working Example 1.

## [0066]

Other than changing into ZnO which uses ZnO which is used with [Working Example 33 ] Working Example 17 with Working Example 32, it did in same way as Working Example 17.

Other than changing into ZnO which uses ZnO which is used with [Working Example 34 ] Working Example 2 6 with Working Example 32, it did in same way as Working Example 2 6.

## [0067]

Other than [Working Example 35 ] average particle diameter uses ATO of 0.015; $\mu$ m , it did insame way as Working

使用した以外は、実施例 7 と同様に行なった。

[実施例 36] 実施例 33 で用いた ATO を実施例 35 で用いた ATO に替えた以外は、実施例 33 と同様に行なった。

**【0068】**

[実施例 37、38、39、40] 実施例 1、7、13、17 それにおいて、バインダの共重合成分重量比を MMA/St/BA/DAM=60/30/10/5 から、MMA/St/BA/DAM=50/40/10/5 に変更したアクリル系バインダ (Tg:81 deg C, Mw:45000) を用いた以外は、同様に行なった。

[実施例 41、42、43、44] 実施例 37、38、39、40 それぞれにおいて、バインダの共重合成分重量比を MMA/St/BA/DAM=50/40/10/5 から、MMA/St/DAM=80/20/5 に変更したアクリル系バインダ (Tg:94 deg C, Mw:45000) を用いた以外は、同様に行なった。

**【0069】**

また、上記実施例 1~44 及び比較例 1~15 の各フィルムをガラスに貼り付けることなく、50 deg C-湿度 80% の雰囲気で 2 ヶ月間保存した後、塗膜表面の観察を行なったが、すべてのフィルムにおいて低分子有機物のブリードアウトは見られなかった。

**【0070】**

**【表 1】**

**Example 7.**

Other than changing into ATO which uses ATO which is usedwith [Working Example 36 ] Working Example 33 with Working Example 35, it did in same way as Working Example 33.

**【0068】**

[Working Example 37, 38, 39, 40 ] Working Example 1, 7, 13, 17 in respectively, copolymer component weight ratio of binder from MMA /St /BA /DAM=60/30/10/5,other than using acrylic binder (Tg:81 deg C, Mw :45000 ) which is modified in MMA /St /BA /DAM=50/40/10/5, it didin same way.

[Working Example 41, 42, 43, 44 ] Working Example 37, 38, 39, 40 in respectively, copolymer component weight ratio of binder from MMA /St /BA /DAM=50/40/10/5,other than using acrylic binder (Tg:94 deg C, Mw :45000 ) which is modified in MMA /St /DAM=80/20/5, it didin same way.

**【0069】**

In addition, 2 month period after retaining, you observed coated surface with the atmosphere of 50 deg C-humidity 80% without above-mentioned Working Example 1~44 or sticking each film of Comparative Example 1~15 to glass , bleed out of low molecular weight organic matter was not seen,but in all film .

**【0070】**

**【Table 1】**

	粒子	粒径 (μm)	バインダ後脱 共重合成分の重量比 MMA/St/BA/DAM	膜厚 (μm)	赤外線 透収率 (%)	可視光線透過率 (%)		紫外線 透収率 (%)
						700 nm	500 nm	
実施例1	ZnO	0.03	60/30/10/5	2.0	14.6	91.5	82.0	100.0
実施例2	ZnO	0.03	60/30/10/2	2.0	14.8	82.0	73.0	100.0
実施例3	ZnO	0.03	60/30/10/7	2.0	14.5	82.2	82.4	100.0
実施例4	ZnO	0.03	60/30/10/10	2.0	14.5	86.0	77.2	100.0
実施例5	ZnO	0.03	60/30/10/5	0.5	13.3	93.3	86.2	89.7
実施例6	ZnO	0.03	60/30/10/5	4.0	14.0	88.0	76.7	100.0
比較例1	ZnO	0.03	60/30/10/0	2.0	16.0	49.0	25.0	100.0
比較例2	ZnO	0.03	60/30/10/1	2.0	15.3	67.0	54.2	100.0
比較例3	ZnO	0.03	60/30/10/15	2.0	14.8	70.4	57.2	100.0
実施例7	ATO	0.03	60/30/10/5	2.0	57.6	85.8	82.0	50.4
実施例8	ATO	0.03	60/30/10/2	2.0	57.5	79.4	73.0	68.0
実施例9	ATO	0.03	60/30/10/7	2.0	58.0	87.0	82.0	48.8
実施例10	ATO	0.03	60/30/10/10	2.0	57.6	82.0	77.0	57.5
実施例11	ATO	0.03	60/30/10/5	0.5	35.0	90.2	85.1	47.0
実施例12	ATO	0.03	60/30/10/5	4.0	70.5	78.2	73.4	62.8
比較例4	ATO	0.03	60/30/10/0	2.0	58.2	48.0	32.0	88.0
比較例5	ATO	0.03	60/30/10/1	2.0	57.9	67.0	53.0	78.2
比較例6	ATO	0.03	60/30/10/15	2.0	57.8	71.6	59.0	74.4
実施例13	ITO	0.03	60/30/10/5	2.0	37.2	86.4	82.2	52.0
実施例14	ITO	0.03	60/30/10/2	2.0	37.0	82.2	78.1	57.0
実施例15	ITO	0.03	60/30/10/10	2.0	36.6	82.0	78.4	55.0
比較例7	ITO	0.03	60/30/10/0	2.0	39.0	43.0	29.0	90.5
比較例8	ITO	0.03	60/30/10/1	2.0	38.3	68.6	52.2	76.0
比較例9	ITO	0.03	60/30/10/15	2.0	38.0	70.5	51.4	73.2

【0071】

[0071]

【表2】

[Table 2]

粒子	粒径 (μm)	バイオダ樹脂 共重合成分の質量比 MMA/St/BA/DAM	厚さ (μm)	赤外線 透过率 (%)		紫外線 遮蔽率 (%)
				700 nm	500 nm	
実施例 1-6	ATO/ZnO=7/3	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	59.0	87.0
実施例 1-7	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	49.4	88.0
実施例 1-8	ATO/ZnO=3/7	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	42.6	89.2
実施例 1-9	ATO/ZnO=7/3	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	1.0	99.6	87.0
実施例 2-0	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	1.0	36.2	87.0
実施例 2-1	ATO/ZnO=3/7	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	1.0	33.8	89.0
実施例 2-2	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	1.0	49.5	80.4
実施例 2-3	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	49.6	72.2
実施例 2-4	ITO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/2	3.0	84.3	-10.0
実施例 2-5	ITO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/2	3.0	31.0	76.5
実施例 2-6	ITO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/2	3.0	81.4	75.3
比較例 1-0	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	30.9	83.5
比較例 1-1	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	30.8	87.2
比較例 1-2	ATO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	30.8	87.2
比較例 1-3	ITO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	31.5	46.2
比較例 1-4	ITO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	31.2	68.0
比較例 1-5	ITO/ZnO=5/5	0.03/0.03	6.0/3.0/1.0/5	3.0	31.3	70.2

【0072】

【表 3】

[0072]

[Table 3]

試験番号	鉛子	粒径 (μm)	共重合成分の質量比 MMA/S1/BA/DAM	バイオ地脚 の外観 評価率 (%)		可視光透過率 (%) 700 nm 500 nm	紫外線 遮蔽率 (%)
				厚 (μm)	赤外線 透過率 (%)		
実施例27	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	MMA/S1/BA/DAM = 6.0/3.0/1.0/5 MMA/S1/BA/DAM = 6.0/3.0/1.0/0 ○/1/1 併用	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0 3. 0	15. 0 57. 9 37. 5 4. 9 3. 0	86. 0 84. 5 84. 2 85. 0 85. 2	78. 8 77. 2 78. 4 77. 4 79. 0
実施例28	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	MMA/S1/BA/DAM = 6.0/3.0/1.0/5 MMA/S1/BA/DAM = 6.0/3.0/1.0/0 ○/1/1 併用	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0 3. 0	15. 0 57. 9 37. 5 4. 9 3. 0	86. 0 84. 5 84. 2 85. 0 85. 2	78. 8 77. 2 78. 4 77. 4 79. 0
実施例29	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15 0. 0.15 0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0 3. 0 3. 0 2. 0 3. 0	14. 8 49. 8 30. 7 57. 1 50. 5	87. 8 83. 1 83. 1 82. 2 78. 4	79. 1 76. 5 77. 0 77. 2 71. 0
実施例30	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例31	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例32	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例33	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例34	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例35	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例36	ZnO ATO/ZnO=5/5 ITO/ZnO=5/5	0. 0.15 0. 0.15	6.0/3.0/1.0/5 6.0/3.0/1.0/5	2. 0	14. 8	87. 8	79. 1
実施例37	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 7 57. 0 37. 7 50. 0	90. 5 84. 6 85. 2 86. 7	81. 2 79. 8 81. 3 79. 8
実施例38	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 7 57. 0 37. 7 50. 0	90. 5 84. 6 85. 2 86. 7	81. 2 79. 8 81. 3 79. 8
実施例39	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 7 57. 0 37. 7 50. 0	90. 5 84. 6 85. 2 86. 7	81. 2 79. 8 81. 3 79. 8
実施例40	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5 5.0/4.0/1.0/5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 7 57. 0 37. 7 50. 0	90. 5 84. 6 85. 2 86. 7	81. 2 79. 8 81. 3 79. 8
実施例41	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 9 57. 2 37. 9 50. 0	92. 0 87. 2 87. 7 86. 5	82. 2 78. 1 81. 1 80. 0
実施例42	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 9 57. 2 37. 9 50. 0	92. 0 87. 2 87. 7 86. 5	82. 2 78. 1 81. 1 80. 0
実施例43	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 9 57. 2 37. 9 50. 0	92. 0 87. 2 87. 7 86. 5	82. 2 78. 1 81. 1 80. 0
実施例44	ZnO ATO ITO ATO/ZnO=5/5	0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3 0. 0.3	8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5 8.0/2.0/0.5	2. 0 2. 0 2. 0 3. 0	14. 9 57. 2 37. 9 50. 0	92. 0 87. 2 87. 7 86. 5	82. 2 78. 1 81. 1 80. 0

【0073】

以上の結果をまとめた表 1、2 及び 3 より、実施例 1~44 の各フィルムはいずれも、各粒子の均一分散性に優れるので、可視光線透過率を低下させることなく、紫外線及び/又は赤外線を遮蔽している。

これに対して、比較例のフィルムでは、可視光線透過率が低下している。

[0073]

Because from Table 1 , 2 and 3 which collected result above, each film of Working Example 1~44 in each case, is superior in uniform dispersivity of each particle , the ultraviolet light and/or infrared light shield is done visible light transmittance without decreasing.

Vis-a-vis this, with film of Comparative Example , visible light transmittance has decreased.

## 【0074】

なお、アクリル系バインダにおける DAM の共重合量を変化させた時の、赤外線遮蔽率、可視光線透過率、紫外線遮蔽率に及ぼす効果を視覚的に見るために、実施例及び比較例のいくつかのデータをグラフ化し、図 1~5 に示す。

すなわち、図 1~5 はいずれも、アクリル系バインダにおける DAM の共重合量(他の共重合成分:MMA/St/BA の合計を 100 重量部とした場合の DAM の重量部)VS.赤外線遮蔽率、可視光線透過率、紫外線遮蔽率(%)を表すグラフである。

## 【0075】

図 1 は、実施例 1~4、比較例 1~3 についてのグラフである。

図 2 は、実施例 7~10、比較例 4~6 についてのグラフである。

図 3 は、実施例 13~15、比較例 7~9 についてのグラフである。

図 4 は、実施例 17、22、23、比較例 10~12 についてのグラフである。

図 5 は、実施例 24~26、比較例 13~15 についてのグラフである。

## 【0076】

以上のことから、可視光を十分に透過しつつ紫外線及び/又は赤外線を遮蔽し、さらには低分子有機物のブリードアウトのない安定した遮蔽層塗膜を持つ紫外線遮蔽及び/又は赤外線遮蔽フィルムが得られた。

## 【0077】

さらに、以下の実施例は、ガラス転移温度  $T_g \leq 40$  deg C、かつ重量平均分子量  $M_w \geq 70000$  のアクリル系バインダを用いると、塗膜を折り曲げた際にも白変が生じない遮蔽フィルムが得られたことを示す。

## 【0078】

## [実施例 45]

(バインダの調製)メチルメタクリレート(MMA)50 重量部、スチレン(St)15 重量部、ブチルアクリレート(BA)35 重量部、及びジメチルアミノエチルメタクリレート(DAM)5 重量部をラジカル重合し、共重合成分の重量比が、MMA/St/BA/DAM=50/15/35/5 で、 $T_g:40$  deg C、 $M_w:70000$  であるアクリル系バインダを得る。

## 【0074】

Furthermore, in order to look at effect which when changing, causes amount of copolymerization of DAM in acrylic binder to infrared light screening ratio , visible light transmittance , ultraviolet light screening ratio in visual , to graph it converts several data of Working Example and Comparative Example , shows in the Figure 1 ~5.

As for namely, Figure 1 ~5 which, it is a graph which displays amount of copolymerization (parts by weight of DAM when total of other copolymer component :MMA /St /BA is designated as 100 parts by weight ) VS.infrared light screening ratio , visible light transmittance , ultraviolet light screening ratio (%) of DAM in acrylic binder .

## 【0075】

Figure 1 is graph concerning Working Example 1~4, Comparative Example 1~3.

Figure 2 is graph concerning Working Example 7~10, Comparative Example 4~6.

Figure 3 is graph concerning Working Example 13~15, Comparative Example 7~9.

Figure 4 is graph concerning Working Example 17, 22, 23, Comparative Example 10~12.

Figure 5 is graph concerning Working Example 24~26, Comparative Example 13~15.

## 【0076】

While from thing above, transmitting visible light in fully , ultraviolet light shield and/or infrared light shield film which has shielding layer coating where shield it does ultraviolet light and/or infrared light , furthermore is not bleed out of low molecular weight organic matter and stabilizes acquired.

## 【0077】

Furthermore, Working Example below, when acrylic binder of glass transition temperature  $T_g \leq 40$  deg C, and the weight average molecular weight  $M_w \geq 70000$  is used, shows fact that shield film which white change does not occur acquires even occasion where coating is bent.

## 【0078】

## [Working Example 45 ]

(Manufacturing binder ) methyl methacrylate (MMA ) 50 parts by weight , styrene (St ) 15 parts by weight , butyl acrylate (BA ) 35 parts by weight , and dimethylamino ethyl methacrylate (DAM ) 5 parts by weight radical polymerization were done, weight ratio of copolymer component , with MMA /St /BA /DAM=50/15/35/5, acquired acrylic binder which is a  $T_g:40$  deg C,  $M_w :70000$ .

た。

**[0079]**

(塗料組成物の調製及びフィルムの作製)Sb を Sb/(Sn+Sb)のモル比で 0.1 ドープした平均粒子径 0.03 μm の ATO 粒子 6g、上記アクリル系バインダのトルエン溶液(固形分 50 重量%、トルエン 50 重量%)6g、MEK 8g、トルエン 8g、シクロヘキサン 8g、及びジルコニアビーズ 140g を 80ml のガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーで分散状態を確認しながら 2 時間分散を行ない、塗料組成物を得た。

この塗料をワイヤーバーコートにより 50 μm 厚の PET フィルム上に、乾燥膜厚が 2.0 μm になるように塗布、乾燥し、遮蔽層を形成した。

**[0080]**

(評価項目及び評価方法)

1 最初に、得られたフィルムを手で 180° に折り曲げ、折り曲げた部分が白っぽく変色するか、しないかを目視により観察した。

2 次に、得られたフィルムの塗膜上に、粘着剤としてポリメチルメタクリレートを 10 μm 厚で塗布し、これを 3mm 厚のガラス板に貼り付けて評価用サンプルとした。

このサンプルの波長 2500nm から 300nm までの領域の透過率を、分光光度計により測定した。

そして、赤外線遮蔽率、可視光透過率、紫外線遮蔽率を前述と同様に評価した。

3 また、この評価用サンプルをキセノンアークに 1000 時間曝露した後の赤外線遮蔽率、可視光透過率、紫外線遮蔽率も同様に評価した。

4 塗膜の黄変度を示す代用特性として、キセノンアークに 1000 時間曝露した後の波長 450nm の透過率の劣化度合いの評価を行った。

透過率(%)の劣化=(曝露前の透過率)-(1000 時間曝露後の透過率)

**[0081]**

[実施例 46~53]次のアクリル系バインダをそれぞれ用いた以外は、実施例 45 と同様に行なつた。

(実施例 46)

共重合成分重量比が MMA/St/BA/DAM=40/10/50/5 で、Tg:20 deg

**[0079]**

While (Manufacturing paint composition and producing film ) Sb toluene solution of ATOparticle 6g, above-mentioned acrylic binder of the average particle diameter 0.03;μm which 0.1 dope is done (solid component 50weight %, toluene 50weight % ) inserting 6 g, MEK 8g, toluene 8g, cyclohexanone 8g, and the zirconia beads 140g in glass bottle of 80 ml with mole ratio of Sb / (Sn +Sb ), verifying dispersed state with paint shaker it did 2 hours dispersion, acquired paint composition .

In order on PET film of 50;μm thick , for dry film thickness to become 2.0;μm this paint with wire bar coating , application , it dried, formed shielding layer .

**[0080]**

(analysis item and evaluation method )

1 first, you bend film which is acquired to 180 deg by hand,you observed with visual whether portion which is bent does, ordoes not do whitish discoloration .

In secondary , on coating of film which is acquired, application it did polymethylmethacrylate with 10;μm thick as adhesive , stuck this to the glass sheet of 3 mm thickness and made evaluation sample .

It measured transmittance of region to 300 nm , due to spectrophotometer from wavelength 2500nm of this sample .

And, infrared light screening ratio , visible light transmittance , ultraviolet light screening ratio was done evaluation in same way as earlierdescription.

3 and this evaluation sample after 1000 hours exposing in xenon arc , evaluation itdid also infrared light screening ratio , visible light transmittance , ultraviolet light screening ratio in same way.

After 1000 hours exposing in xenon arc as representative characteristics which shows the degree of yellowing of 4 coating , evaluation of degree of deterioration being agreeable of transmittance of wavelength 450nm was done.

Deterioration = of transmittance (%) (transmittance before exposing) - (1000 hours transmittance after exposing)

**[0081]**

[Working Example 46~53 ] Other than using following acrylic binder respectively, it did in thesame way as Working Example 45.

(Working Example 46)

copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=40/10/50/5, acrylic binder . which is a Tg:20 deg C,

C、Mw:7万であるアクリル系バインダ。

(実施例 47)

共重合成分重量比が  
MMA/St/LMA/DAM=40/10/50/5で、Tg:12 deg  
C、Mw:7万であるアクリル系バインダ。

(実施例 48)

共重合成分重量比が  
MMA/St/2EHA/DAM=40/10/50/5で、Tg:5 deg  
C、Mw:7万であるアクリル系バインダ。

(実施例 49)

共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/LMA/DAM=40/10/30/20/5で、  
Tg:15 deg C、Mw:7万であるアクリル系バインダ。

(実施例 50)

共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/DAM=50/15/35/5で、Tg:40 deg  
C、Mw:9万であるアクリル系バインダ。

(実施例 51)

共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/DAM=40/10/50/5で、Tg:20 deg  
C、Mw:9万であるアクリル系バインダ。

(実施例 52)

共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/DAM=30/10/60/5で、Tg:2 deg C、  
Mw:11万であるアクリル系バインダ。

(実施例 53)

共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/DAM=40/0/60/5で、Tg:2 deg C、  
Mw:11万であるアクリル系バインダ。

【0082】

[実施例 54、55]乾燥膜厚がそれぞれ0.5μm(実施例 54)、4.0μm(実施例 55)とした以外は、実施例 53と同様に行なった。

[実施例 56、57]共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/DAM=40/0/60/2で、Tg:2 deg C、  
Mw:11万であるアクリル系バインダ(実施例 56)、共重合成分重量比が  
MMA/St/BA/DAM=40/0/60/10で、Tg:2 deg C、  
Mw:11万であるアクリル系バインダ(実施例 57)を用いた以外は、実施例 53と同様に行なった。

[実施例 7]比較のために、前述の実施例 7について同様の評価を行った結果を示す(以上、表

Mw:70,000

(Working Example 47)

copolymer component weight ratio being MMA /St /LMA/DAM=40/10/50/5, acrylic binder . which is a Tg:12 deg C, Mw :70,000

(Working Example 48)

copolymer component weight ratio being MMA /St /2EHA/DAM=40/10/50/5, acrylic binder . which is a Tg:5 deg C, Mw :70,000

(Working Example 49)

copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /LMA/DAM=40/10/30/20/5, acrylic binder . which is a Tg:15 deg C, Mw :70,000

(Working Example 50)

copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=50/15/35/5, acrylic binder . which is a Tg:40 deg C, Mw :90,000

(Working Example 51)

copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=40/10/50/5, acrylic binder . which is a Tg:20 deg C, Mw :90,000

(Working Example 52)

copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=30/10/60/5, acrylic binder . which is a Tg:2 deg C, Mw :110,000

(Working Example 53)

copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=40/0/60/5, acrylic binder . which is a Tg:2 deg C, Mw :110,000

【0082】

Other than [Working Example 54, 55 ] dry film thickness does 0.5;mu m (Working Example 54 ), 4.0;mu m (Working Example 55 ) withrespectively, it did in same way as Working Example 53.

[Working Example 56, 57 ] copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=40/0/60/2, acrylic binder which is a Tg:2 deg C, Mw :110,000 (Working Example 56 ), copolymer component weight ratio being MMA /St /BA /DAM=40/0/60/10, other than using acrylic binder (Working Example 57 ) which is a Tg:2 deg C, Mw :110,000 , itdid in same way as Working Example 53.

For [Working Example 7 ] comparison, result of doing similar evaluation concerning aforementioned Working Example 7 is

4)。

**[0083]**

[実施例 58~70]実施例 45~57 それぞれにおいて、ATO の替わりに平均粒子径  $0.03 \mu\text{m}$  の ZnO を用いた以外は、同様に行なった。

[実施例 1]比較のために、前述の実施例 1 について同様の評価を行った結果を示す(以上、表 5)。

**[0084]**

[実施例 71~83]実施例 45~57 それぞれにおいて、ATO の替わりに平均粒子径  $0.03 \mu\text{m}$  の ITO を用いた以外は、同様に行なった。

[実施例 13]比較のために、前述の実施例 13 について同様の評価を行った結果を示す(以上、表 6)。

**[0085]**

[実施例 84~89]ATO/ZnO=5/5(すなわち、ATO 量:3g、ZnO 量:3g)に混合した以外は、実施例 45, 51, 52, 53, 56, 57 とそれぞれ同様に行なった。

[実施例 17]比較のために、前述の実施例 17 について同様の評価を行った結果を示す(以上、表 7)。

**[0086]**

[実施例 90~95]ITO/ZnO=5/5(すなわち、ITO 量:3g、ZnO 量:3g)に混合した以外は、実施例 71, 77, 78, 79, 82, 83 とそれぞれ同様に行なった。

[実施例 26]比較のために、前述の実施例 26 について同様の評価を行った結果を示す(以上、表 8)。

**[0087]**

[実施例 96~100]これらの実施例では、実施例 53 で用いた MMA/St/BA/DAM=40/0/60/5, Tg:2 deg C, Mw:11 万のアクリル系バインダと、共重合成分重量比:MMA/St/BA/DAM=50/25/25/5, Tg:58 deg C, Mw:4.5 万のアクリル系バインダの 5/5 混合樹脂(重量比)を用い、実施例 45 で用いた ATO(実施例 96)、実施例 58 で用いた ZnO(実施例 97)、実施例 71 で用いた ITO(実施例 98)、実施例 84 で用いた ATO/ZnO=5/5(実施例 99)、実施例 90 で用いた ITO/ZnO=5/5(実施例 100)を用いた以外は、実施例 45, 58, 71, 84, 90 とそれぞれ同様に行なった。

shown, (Above, Table 4 ).

**[0083]**

[Working Example 58~70 ] Working Example 45~57 in respectively, other than using ZnO of the average particle diameter 0.03;mu m in place of ATO, it did in same way.

For [Working Example 1 ] comparison, result of doing similar evaluation concerningaforementioned Working Example 1 is shown, (Above, Table 5 ).

**[0084]**

[Working Example 71~83 ] Working Example 45~57 in respectively, other than using ITO of the average particle diameter 0.03;mu m in place of ATO, it did in same way.

For [Working Example 13 ] comparison, result of doing similar evaluation concerningaforementioned Working Example 13 is shown, (Above, Table 6 ).

**[0085]**

Other than mixing to [Working Example 84~89 ] ATO/ZnO =5/5 (namely, ATO quantity: 3 g, ZnO quantity: 3 g ), it did respectively in sameway as Working Example 45, 51, 52, 53, 56, 57.

For [Working Example 17 ] comparison, result of doing similar evaluation concerningaforementioned Working Example 17 is shown, (Above, Table 7 ).

**[0086]**

Other than mixing to [Working Example 90~95 ] ITO /ZnO =5/5 (namely, ITO quantity: 3 g, ZnO quantity: 3 g ), it did respectively in sameway as Working Example 71, 77, 78, 79, 82, 83.

For [Working Example 2 6 ] comparison, result of doing similar evaluation concerningaforementioned Working Example 2 6 is shown, (Above, Table 8 ).

**[0087]**

[Working Example 96~100 ] With these Working Example , ATO which is used with Working Example 45 making useof acrylic binder of MMA /St /BA /DAM=40/0/60/5, Tg:2 deg C, Mw :110,000 which is used with Working Example 53 and 5/5 mixed resin (weight ratio ) of acrylic binder of copolymer component weight ratio :MMA /St /BA /DAM=50/25/25/5, Tg:58 deg C, Mw :4.50,000 , (Working Example 96 ), ZnO which is used with the Working Example 58 (Working Example 97 ), ITO which is used with Working Example 71 (Working Example 98 ), ATO/ZnO =5/5 whichis used with Working Example 84 (Working Example 99 ), other than using ITO /ZnO =5/5 (Working Example 100 ) which is usedwith Working Example 90, it did respectively in same

結果を表 9 に示す。

【0088】

表 4~9 から、ガラス転移温度  $T_g \leq 40$  deg C、かつ重量平均分子量  $M_w \geq 70000$  のアクリル系バインダを用いた好ましい実施例によると、塗膜を折り曲げた際にも白変が生じない。

これは、バインダ樹脂の柔軟性が向上したためと考えられる。

また、バインダ樹脂の共重合成分のうち、ビニル系モノマー(c)としてのスチレンは少ない量か又は用いない方が、キセノンアーク曝露試験での塗膜の黄変度が小さく好ましい。

【0089】

【表 4】

way as Working Example 45, 58, 71, 84, 90.

Result is shown in Table 9 .

【0088】

With desirable Working Example where from Table 4 ~9, acrylic binder of glass transition temperature  $T_g \leq 40$  deg C, and weight average molecular weight  $M_w \geq 70000$  was used, white change does not occur even occasionwhere coating is bent.

This is thought for sake of softening of binder resin improves.

In addition, as for styrene among copolymer component of binder resin , vinyl monomer (c ) as small quantity or one which is not used, degree of yellowing of coating with xenon arc exposure test is desirable small.

【0089】

【Table 4】

粒子：ATO、粒径：0.03 μm

	ハイブリッド樹脂			フィルム 厚さ (μm)	折り曲げ 時の白度 (%)	初 期		キセノンアーチ1000時間後						
	Tg (°C)	Mw	共重合成分の質量比			可吸透湿率(%) 700nm 500nm	紫外線 遮蔽率 (%)	可吸透湿率(%) 700nm 500nm	紫外線 遮蔽率 (%)	可吸透湿率(%) 450nm 遮蔽率 劣化				
実施例 4.5	MMA/Si/Ba/DMA=50/15/35/5	4.0	7万	2.0	なし	57.5	80.0	82.3	50.5	57.5	84.5	77.2	57.6	5.9
実施例 4.6	MMA/Si/Ba/DMA=40/10/50/5	2.0	1万	2.0	なし	57.2	85.7	82.1	50.4	57.3	84.9	78.5	58.2	3.8
実施例 4.7	MMA/Si/LiMn/DMA=40/10/50/5	1.2	7万	2.0	なし	58.0	84.6	81.3	51.0	58.2	83.7	77.9	58.2	3.6
実施例 4.8	MMA/Si/ZEHM/DMA=40/10/50/5	1.5	7万	2.0	なし	57.9	84.0	80.6	51.5	57.6	83.3	77.9	57.6	3.8
実施例 4.9	MMA/Si/Ba/LiMn/DMA=40/10/30/5	1.5	7万	2.0	なし	57.8	85.0	81.7	50.8	58.0	84.2	78.2	58.5	3.9
実施例 5.0	MMA/Si/Ba/DMA=50/15/35/5	4.0	9万	2.0	なし	57.6	85.0	82.2	50.5	57.8	84.4	77.0	57.7	6.0
実施例 5.1	MMA/Si/Ba/DMA=40/10/50/5	2.0	9万	2.0	なし	57.3	85.7	82.0	50.5	57.6	84.9	78.3	56.5	4.0
実施例 5.2	MMA/Si/Ba/DMA=30/10/60/5	2	1.1万	2.0	なし	58.7	84.0	80.8	51.8	58.5	83.2	77.0	57.8	4.0
実施例 5.3	MMA/Si/Ba/DMA=40/0/60/5	2	1.1万	2.0	なし	58.8	83.7	80.4	52.3	58.9	83.2	79.4	54.7	1.2
実施例 5.4	MMA/Si/Ba/DMA=40/0/60/5	2	1.1万	0.5	なし	55.8	88.1	83.6	49.0	35.7	87.7	82.7	50.6	1.0
実施例 5.5	MMA/Si/Ba/DMA=40/0/60/5	2	1.1万	4.0	なし	71.7	77.4	72.8	54.7	71.5	77.1	71.2	68.0	1.9
実施例 5.6	MMA/Si/Ba/DMA=40/0/60/2	2	1.1万	2.0	なし	58.9	77.0	72.5	65.0	58.0	76.8	71.4	68.0	1.3
実施例 5.7	MMA/Si/Ba/DMA=40/0/60/10	2	1.1万	2.0	なし	58.8	80.5	75.7	60.2	58.6	80.1	74.8	64.5	1.2
実施例 7	MMA/Si/Ba/DMA=60/30/10/5	8.0	4.5万	2.0	やや白度 低下	57.6	85.8	82.0	50.4	57.6	82.5	72.2	67.0	11.5

【0090】

【表 5】

【0090】

[Table 5]

粒子: ZnO、粒径: 0. 03 μm

	バインダ樹脂			フィルム	初 制			キセノンアーク1000時間後						
	Tg (°C)	Mw	膜 厚 (μm)		折り曲げ 時 の白炭 (%)	赤外線 透収率 (%)	可接觸温差(%)	赤外線 透収率 (%)	可接觸温差(%)	赤外線 透収率 (%)				
実施例 5.8	InMA/St/Ba/DMA=50/15/35/5	4.0	1万	2.0	なし	14.5	91.3	81.9	100.0	14.1	89.4	76.1	100.0	6.8
実施例 5.9	InMA/St/Ba/DMA=40/10/50/5	2.0	7万	2.0	なし	14.5	91.0	81.5	100.0	14.3	89.7	77.2	100.0	4.5
実施例 6.0	InMA/St/LM/DMA=40/10/50/5	1.2	7万	2.0	なし	14.6	90.5	81.0	100.0	14.6	89.3	76.7	100.0	4.9
実施例 6.1	InMA/St/ZEH/7DMA=40/10/50/5	5.5	7万	2.0	なし	14.8	89.8	80.3	100.0	14.7	88.5	75.9	100.0	4.9
実施例 6.2	InMA/St/Ba/LM/DMA=40/10/30/20/5	1.5	7万	2.0	なし	14.8	90.7	81.3	100.0	14.7	89.3	76.8	100.0	5.0
実施例 6.3	InMA/St/Ba/DMA=50/15/35/5	4.0	9万	2.0	なし	14.8	91.0	81.6	100.0	14.9	89.0	76.0	100.0	6.7
実施例 6.4	InMA/St/Ba/DMA=40/10/50/5	2.0	9万	2.0	なし	14.7	90.7	81.3	100.0	14.8	89.4	77.1	100.0	4.8
実施例 6.5	InMA/St/Ba/DMA=30/10/60/5	2	1万	2.0	なし	14.6	89.3	80.0	100.0	14.9	88.0	76.7	100.0	4.9
実施例 6.6	InMA/St/Ba/DMA=40/0/80/5	2	1万	2.0	なし	14.7	89.0	79.7	100.0	14.9	88.2	78.2	100.0	1.7
実施例 6.7	InMA/St/Ba/DMA=40/0/60/5	2	1万	0.5	なし	13.2	93.0	85.8	99.0	19.4	92.0	84.6	90.3	1.3
実施例 6.8	InMA/St/Ba/DMA=40/0/80/5	2	1万	4.0	なし	15.2	88.8	77.2	100.0	15.3	86.0	75.8	100.0	2.6
実施例 6.9	InMA/St/Ba/DMA=40/0/60/2	2	1万	2.0	なし	14.5	80.2	71.4	100.0	14.5	70.3	70.0	100.0	1.7
実施例 7.0	InMA/St/Ba/DMA=40/0/60/10	2	1万	2.0	なし	14.5	83.5	75.0	100.0	14.1	82.5	73.5	100.0	1.7
実施例 7.1	InMA/St/Ba/DMA=60/30/10/5	8.0	4.5万	2.0	やや白炭	14.6	91.5	82.0	100.0	14.2	86.2	70.3	100.0	13.5

【0091】

【表 6】

[0091]

[Table 6]

粒子: ITO、粒径: 0.3 μm

	バイオンド樹脂			フィルム	初期			キセノンアーク100時間後			
	Tg (°C)	Mw	膜厚 (μm)		折り曲げ 後の白度 (%)	赤外線 透過率 (%) 700nm	赤外線 透過率 (%) 500nm	可視透過率 (%) 700nm	可視透過率 (%) 500nm	赤外線 透過率 (%) 450nm	
実験例 1	MAA/Si/BA/DMA=50/15/35/5	4.0	1万	2.0	なし	87.5	88.7	82.5	87.6	85.2	78.1
実験例 2	MAA/Si/BA/DMA=40/10/50/5	2.0	1.5万	2.0	なし	87.3	86.5	82.3	82.5	87.2	80.4
実験例 3	MAA/Si/LMA/DMA=40/10/50/5	1.2	1.5万	2.0	なし	85.3	87.0	81.2	82.8	87.1	78.3
実験例 4	MAA/Si/25HA/DMA=40/10/50/5	1.5	7万	2.0	なし	87.4	85.0	81.0	82.8	87.5	84.2
実験例 5	MAA/Si/BA/LMA/DMA=40/10/30/20/5	1.5	7万	2.0	なし	87.8	85.7	81.6	82.1	87.6	84.6
実験例 6	MAA/Si/BA/DMA=50/15/35/5	4.0	9万	2.0	なし	87.6	86.8	82.5	82.0	87.7	85.4
実験例 7	MAA/Si/BA/DMA=40/10/50/5	2.0	9万	2.0	なし	87.5	86.2	81.9	82.6	87.6	85.4
実験例 8	MAA/Si/BA/DMA=30/10/60/5	2.0	1.5万	2.0	なし	88.1	84.3	80.2	84.8	80.2	80.0
実験例 9	MAA/Si/BA/DMA=40/0/60/5	2	1.5万	2.0	なし	88.0	84.2	80.1	85.0	80.1	83.6
実験例 10	MAA/Si/BA/DMA=40/0/60/5	2	1.5万	0.5	なし	25.3	89.0	84.7	48.8	25.6	83.8
実験例 11	MAA/Si/BA/DMA=40/0/60/5	2	1.5万	4.0	なし	53.0	78.8	74.2	63.0	53.1	84.1
実験例 12	MAA/Si/BA/DMA=40/0/60/2	2	1.5万	2.0	なし	38.2	80.0	77.9	59.0	38.0	78.4
実験例 13	MAA/Si/BA/DMA=40/0/60/10	2	1.5万	2.0	なし	38.0	80.2	78.1	58.9	38.1	79.7
実験例 14	MAA/Si/BA/DMA=40/0/60/20/10/5	8.0	4.5万	2.0	なし +白度	37.2	86.4	82.2	52.0	37.0	83.3

【0092】

【表 7】

【0092】

[Table 7]

粒子：ATO (粒径：0. 0.3 μm) / ZnO (粒径：0. 0.3 μm) = 5 / 5

	バイオンド樹脂			フィルム 厚さ (μm)	折り曲げ 時の白変 化	可視透通り(%) 100nm 500nm	#セメントアーチ1000時間後	
	共重合成分の質量比	Tg (°C)	Mw				可視透過率(%) 365nm	可視透過率(%) 700nm 500nm
実施例 8.4	MA/VSt/Ba/DMA=50/15/35/5	4.0	1万	3.0	なし	49.5	87.9	80.8
実施例 8.5	MA/VSt/Ba/DMA=40/10/50/5	2.0	7万	3.0	なし	46.8	88.6	80.5
実施例 8.6	MA/VSt/Ba/DMA=30/10/60/5	2	11万	3.0	なし	49.6	86.4	79.1
実施例 8.7	MA/VSt/Ba/DMA=40/0/60/5	2	11万	3.0	なし	49.7	88.3	79.0
実施例 8.8	MA/VSt/Ba/DMA=40/0/60/2	2	11万	3.0	なし	48.8	78.0	71.4
実施例 8.9	MA/VSt/Ba/DMA=40/0/60/10	2	11万	3.0	なし	49.3	81.0	74.3
実施例 8.10	MA/VSt/Ba/DMA=50/30/10/5	8.0	4.5万	3.0	やや白変	49.4	88.0	80.6
実施例 1.7	MA/VSt/Ba/DMA=50/30/10/5						49.1	83.5

【0093】

【表 8】

[0093]

[Table 8]

粒子: ITO (粒径: 0. 0.3 μm) /ZnO (粒径: 0. 0.3 μm) = 5 / 5

	バイオングループ			フィルム 厚さ (μm)	折り曲げ 時の白度 (%)	紫外線 透過率 (%)	可視透過率 (%)	赤外線 透過率 (%)	可視透過率 (%)	赤外線 透過率 (%)	450nm 透過率 (%)	450nm 透過率 (%)	
	共重合成分の重量比	Tg (°C)	Mw										
実施例 9.0	MMA/Si/BA/DMA=50/15/35/5	4.0	7万	3.0	なし	31.0	89.0	82.2	100.0	31.4	87.6	77.2	100.0
実施例 9.1	MMA/Si/BA/DMA=40/10/50/5	2.0	7万	3.0	なし	30.7	88.7	82.0	100.0	31.0	87.8	78.8	100.0
実施例 9.2	MMA/Si/BA/DMA=30/10/60/5	2	1万	3.0	なし	30.9	87.0	80.5	100.0	31.3	86.0	77.0	100.0
実施例 9.3	MMA/Si/BA/DMA=40/0/60/5	2	1万	3.0	なし	31.0	88.8	80.4	100.0	31.3	86.2	79.4	100.0
実施例 9.4	MMA/Si/BA/DMA=40/0/60/2	2	1万	3.0	なし	31.1	89.2	74.5	100.0	31.6	79.6	73.5	100.0
実施例 9.5	MMA/Si/BA/DMA=40/0/60/10	2	1万	3.0	なし	30.7	81.6	76.8	100.0	31.2	81.1	75.8	100.0
実施例 9.6	MMA/Si/BA/DMA=50/30/10/5	8.0	4.5万	3.0	PP白度	30.8	87.2	81.8	100.0	31.0	83.0	72.0	100.0
													11.7

【0094】

【表 9】

【0094】

【Table 9】

位子	粒径 (μm)	バインダ樹脂	フィルム 厚さ (μm)	キセノンアーク1000時間後							
				折り曲げ 時の白変 化	紫外線 遮蔽率 (%)	可視透過率(%)	紫外線 遮蔽率 (%)	可視透過率(%)	紫外線 遮蔽率 (%)	可視透過率(%)	450nm 透過率 劣化
ATO	0. 03	MMA/Si/BA/DMM =40/0/60/2	2. 0	なし	58. 0	34. 7	51. 0	83. 1	76. 7	59. 9	4. 9
ZnO	0. 03	MMA/Si/BA/DMM =40/0/60/2	2. 0	なし	14. 7	90. 1	84. 6	100. 0	87. 1	75. 4	5. 8
ITO	0. 03	MMA/Si/BA/DMM =50/25/25/5	2. 0	なし	37. 8	85. 2	81. 0	53. 8	37. 9	83. 9	4. 3
実施例9.6	0. 03	MMA/Si/BA/DMM =50/25/25/5 5／5併用	3. 0	なし	49. 7	87. 0	79. 7	100. 0	50. 0	84. 8	5. 5
実施例9.7	0. 03	MMA/Si/BA/DMM =50/25/25/5 5／5併用	3. 0	なし	30. 9	86. 7	80. 8	100. 0	31. 2	82. 0	4. 8
実施例9.8	0. 03	ATO/ZnO-5/5									
実施例9.9	0. 03	ATO/ZnO-5/5									
実施例100	0. 03	ITO/ZnO-5/5									

## 【0095】

## 【発明の効果】

本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物によれば、上述のように、分散剤を用いることなく、ZnO、ITO、ATO 等の無機系粒子を均一に分散することができる。

従って、この塗料組成物の塗膜が透明基材上

## [0095]

## [Effects of the Invention]

According to ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition of this invention , above-mentioned way, the ZnO , ITO , ATOor other inorganic type particle can be dispersed to uniform without using dispersant .

Therefore, it is something where as for ultraviolet light and/or

に設けられた本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽フィルムは、所望の紫外線及び/又は赤外線遮蔽効果が得られ、且つ透明性、耐久性に優れるものである。

また、本発明の紫外線及び/又は赤外線遮蔽性塗料組成物は、遮蔽フィルム用途のみならず、窓ガラス、サンバイザー、メガネレンズ等に直接塗布して、遮蔽塗膜を形成することにも利用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

実施例 1~4、比較例 1~3 の結果を示すグラフである。

##### 【図2】

実施例 7~10、比較例 4~6 の結果を示すグラフである。

##### 【図3】

実施例 13~15、比較例 7~9 の結果を示すグラフである。

##### 【図4】

実施例 17、22、23、比較例 10~12 の結果を示すグラフである。

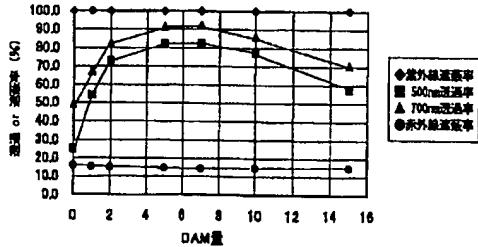
##### 【図5】

実施例 24~26、比較例 13~15 の結果を示すグラフである。

#### Drawings

##### 【図1】

ZnO (0.03 μm), MMA/St/BA = 60/30/10 の場合



##### 【図2】

infrared light shield film of this invention whereit can provide coating of this paint composition on transparent substrate , desired ultraviolet light and/or infrared light shielding effect isacquired, at same time is superior in transparency , durability .

In addition, ultraviolet light and/or infrared light cover paint composition of this invention , shield film application furthermore, application making directly window glass , sun visor , eyeglass lens etc, is useable even in forming shield coating .

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a graph which shows result of Working Example 1~4, Comparative Example 1~3.

[Figure 2]

It is a graph which shows result of Working Example 7~10, Comparative Example 4~6.

[Figure 3]

It is a graph which shows result of Working Example 13~15, Comparative Example 7~9.

[Figure 4]

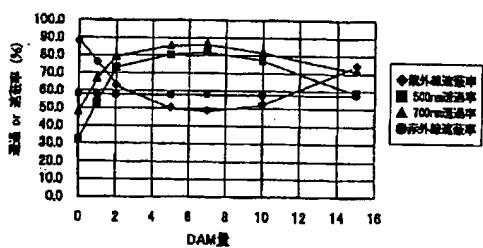
It is a graph which shows result of Working Example 17, 22, 23, Comparative Example 10~12.

[Figure 5]

It is a graph which shows result of Working Example 24~26, Comparative Example 13~15.

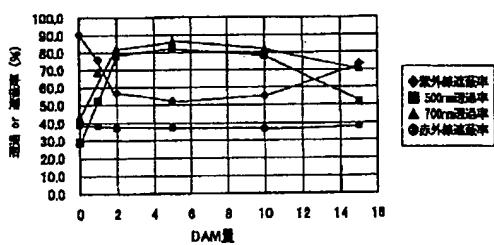
[Figure 1]

[Figure 2]

ATO (0.03 μm), MMA/St/BA=80/30/10の場合

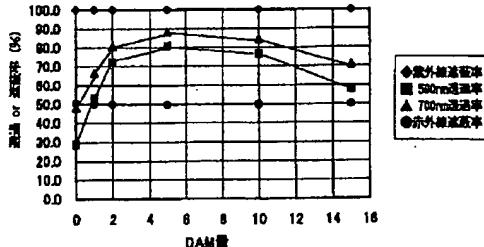
【図3】

[Figure 3]

I TO (0.03 μm), MMA/St/BA=80/30/10の場合

【図4】

[Figure 4]

ATO (0.03 μm)/ZnO (0.03 μm)=5/5  
MMA/St/BA=80/30/10の場合

【図5】

[Figure 5]

I TO (0.03 μm)/ZnO (0.03 μm)=5/5  
MMA/St/BA=80/30/10の場合